

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1931-1932

N° 13

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DU POUVOIR ADSORBANT
DE
QUELQUES KAOLINS ET ARGILES

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le février 1932

PAR

Émanuel ALBEATA

Pharmacien de l'Université de Bucarest

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*
DAMIENS, *Professeur.*
BEDEL, *Agrégé.*

PARIS

JOUVE & C^e, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1932

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1931-1932

N° 13

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DU POUVOIR ADSORBANT
DE
QUELQUES KAOLINS ET ARGILES

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOMÉ DE

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le février 1932

PAR

Émanuel ALBEATA

Pharmacien de l'Université de Bucarest

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*
DAMIENS, *Professeur.*
BEDEL, *Agrégé.*

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1932

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. GUÉRIN, *Doyen*, *, ① I.
LEBEAU, *Assesseur*, O. *, ① I.
G. DURSENT, *Secrétaire*, *, ① I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, *, ① I.	Botanique générale.
BÉHAL, Membre de l'Institut, G. O. *, ① I.	Chimie organique.
PERROT, O. *, ① I.	Histoire naturelle des Médi- caments.
COUTIÈRE, O. *, ① I.	Zoologie.
LEBEAU, O. *, ① I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, *, ① I.	Chimie analytique.
GORIS, *, ① I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, *, ① I.	Physique.
DAMIENS, *, ① I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. *, ① I.	Chimie biologique.
SOMMELET, *, ① I.	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, O. *, ① I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, *, ① I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. *, ① I.	Professeur sans chaire.

Professeurs honoraires : MM. A. VILLIERS, *, ① I., DÉLEPINE, O. *, ① I.
RADAIS, O. *, ① I. et GUERBET *, ① I.

CHARGÉS DE COURS

MM. MARC HONNORAT, *, ① I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. *, ① I.	Pharmacodynamie.
DELABY, *, ① I.	Minéralogie.
BACH, ① I.	Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, *, ① I.	MM. MASCRÉ, ① I.	MM. BEDEL, ① I.
PICON, ① I.	FLEURY, ① I.	RÉGNIER, ① I.
	BACH, ① I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, ① I., agrégé chargé des T. P. de 1 ^{re} année.	Chimie générale.
FLEURY, ① I. et RÉGNIER, ① I., agrégés, chargés des travaux de	Chimie analytique.
SOUÈGES, ① I.	Micrographie.
LEROUX, ① I.	Physique.
DEVAL, ① I.	Microbiologie.
DELABY, *, ① I., PICON, ① I. et MASCRÉ, ① I. : agrégés, chargés des Travaux généraux de 4 ^e année.	

Bibliothécaire en Chef : M. BEAULIEUX, ① I.

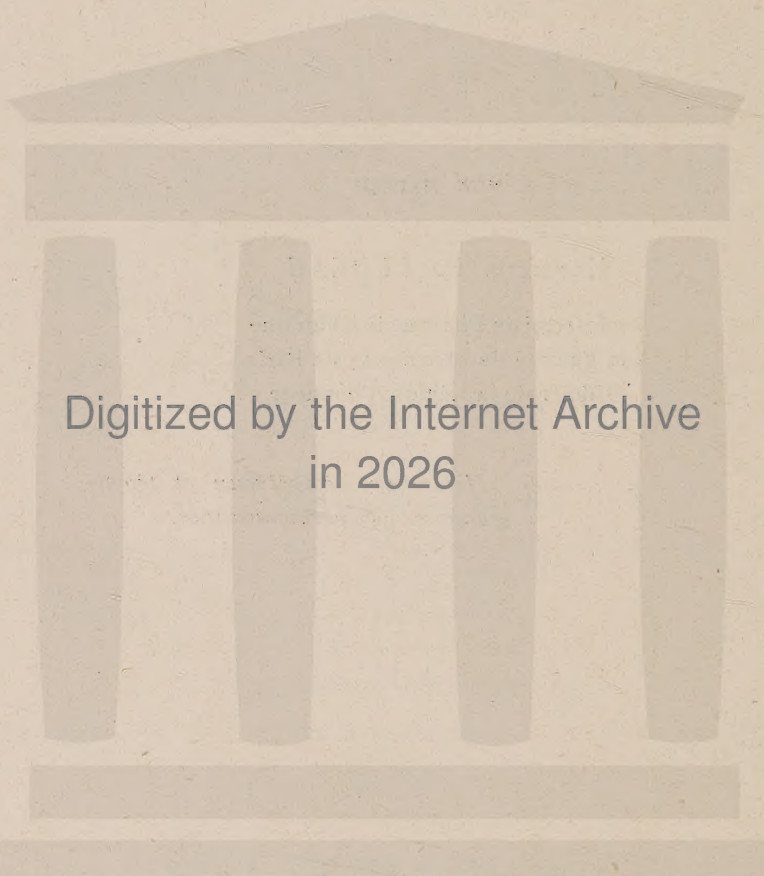


A MON MAITRE

MONSIEUR P. LEBEAU

Professeur de Pharmacie chimique
à la Faculté de Pharmacie de Paris
Officier de la Légion d'honneur

*Hommage respectueux et témoi-
gnage de vive reconnaissance.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MES CHEFS DU SERVICE DE SANTÉ
DE L'ARMÉE ROUMAINE

Témoignage de respectueux dévouement.

MEIS ET AMICIS

Contribution à l'Étude
du Pouvoir adsorbant
de
quelques Kaolins et Argiles

INTRODUCTION

L'introduction en thérapeutique des charbons végétaux activés, produits présentant un pouvoir adsorbant élevé, a attiré l'attention, dans ces dernières années, sur l'emploi dans l'art médical d'un certain nombre de substances possédant des propriétés physiques analogues, et parmi lesquelles figurent les matières argileuses, et plus particulièrement les kaolins.

Notre travail a pour objet d'apporter une contribution à la connaissance des propriétés adsorbantes de ces intéressantes substances minérales naturelles.

Nous commencerons par donner, tout d'abord, un résumé des principales recherches ayant plus spécialement trait à ce sujet.

On sait, depuis la plus haute antiquité, que les argiles et kaolins sont susceptibles de retenir dans leur masse des quantités relativement grandes de

substances les plus diverses, telles que les matières colorantes, les matières grasses, et qu'ils possèdent la propriété de donner avec l'eau des pâtes plus ou moins liantes, plus ou moins plastiques, dont l'application est à la base de l'industrie de la céramique.

Avant l'invention du savon, les Egyptiens et les Orientaux avaient acquis une grande habileté dans l'art du blanchiment des tissus, pour lequel ils utilisaient fréquemment des substances argileuses appelées « terres à foulon ». Au Moyen Age, la pratique du foulage des draps était très répandue, et l'on employait naguère en Turquie, pour le dégraissage, une espèce d'argile grise nommée Saponite (Hoâché, Piloh) provenant de l'île de Milo et de l'île de Kimolo.

Toutes ces argiles ont pour type la smectite, et sont dites argiles smectiques. Elles retiennent énergiquement les huiles et les corps gras liquides. Elles ne forment pas de pâte liante avec l'eau, mais se désagrègent en une poudre fine.

Il existe, d'ailleurs, d'autres variétés d'argiles douées de propriétés très curieuses, que l'on peut rapprocher de celles de la smectite. C'est ainsi que la Bentonite peut absorber jusqu'à huit fois son poids d'eau, en donnant une masse géliforme ; cette substance fixe également l'encre d'imprimerie, et elle est employée par les médecins américains comme poudre absorbante.

Maintenant, on utilise les argiles les plus diverses

pour la clarification des liquides troubles, dans les tanneries, les brasseries, les teintureries, les fabriques de colles, les raffineries de pétrole, etc...

Si l'on connaissait déjà depuis longtemps l'usage des matières argileuses, il n'en était pas de même des causes permettant d'expliquer leurs propriétés spéciales. Dans ce domaine, tout n'était qu'empirisme.

Au cours de la bibliographie, que nous rappellerons brièvement, nous n'avons nullement l'intention d'envisager tout ce qui a trait aux nombreux travaux poursuivis sur l'ensemble de cette question ; nous nous bornerons à l'exposé des mémoires principaux nécessaires à la compréhension du sujet, et à ceux se rapportant à l'étude particulière des phénomènes d'adsorption par les argiles et par les sols.

Les premières publications scientifiques, concernant le pouvoir absorbant des argiles, kaolins et sols riches en matières argileuses, paraissent remonter au début du siècle dernier.

En 1818, FIGUER (1) croit pouvoir attribuer l'action décolorante de la terre glaise vis-à-vis des étoffes, non pas à l'alumine comme le pensaient ses contemporains, mais à la chaux et à la magnésie.

Le pouvoir clarifiant et désodorisant d'une terre argileuse, observé sur une eau bourbeuse et fétide, est dû, d'après BRONNER (2), à ce fait que le sable et

1. FIGUER, *J. de Pharm.*, t. 4, p. 518-526, 1818.

2. BRONNER, *Weinbau in Süddeutschland*, Heidelberg bei

les particules siliceuses sont susceptibles d'en extraire certaines substances qui y sont dissoutes. THOMSON (1) signale l'action analogue d'une terre glaise sur un purin.

A la suite d'une série d'expériences portant sur la manière dont différents sels (chlorures, sulfates, nitrates alcalins et alcalino-terreux) en solution sont retenus par divers échantillons de matières argileuses et siliceuses (kaolin, terre de pipe, terres argileuses) comparativement au sable, WAY (2) attribue le pouvoir absorbant des sols à leur teneur en argile, matière qui intervient pour fixer la base des sels.

LIEBIG (3), poursuivant l'étude de l'absorption des sels ammoniacaux par les terres, parvient également aux mêmes conclusions.

Des recherches analogues, faites par HENNEBERG et STOHHMANN (4), EICHHORN (5), PETERS (6), RAUTENBERG (7), soit sur la terre arable, soit sur divers silicates naturels ou artificiels, fournissent des résultats identiques.

Winter, p. 44, 1836, cité par MOHR, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. 127, p. 126, 1863.

1. THOMSON, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. 54, p. 224, 1845.

2. WAY, *J. of the roy. agric. Society of England*, t. 25, p. 315 1850.

3. LIEBIG, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. 105, p. 109-144, 1858.

4. HENNEBERG et STOHHMANN, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. 107, p. 153, 1858.

5. EICHHORN, *Jahresber. Agr.*, t. 2, p. 16, 1859.

6. PETERS, *Landw. Vers. Stat.*, t. 2, p. 113, 1860.

7. RAUENBERG, *J. Landw.*, t. 7, p. 49-67, 1862.

Jusqu'à cette époque, on attribuait à des différences de composition chimique la diversité des propriétés signalées pour les argiles. C'est SCHLÆSING (1), en 1874, qui a démontré, le premier, le rôle important que pouvaient présenter des variations de structure, ainsi que l'existence, dans ces produits naturels de substances colloïdales semblables à celles préparées par GRAHAM.

VAN BEMMELEN (2), reprenant l'étude systématique de l'action des terres et de leurs constituants (silicates basiques, kaolins, etc...) sur les solutions de sels alcalins et alcalino-terreux, constate, ainsi que l'ont signalé déjà d'autres chercheurs, qu'il y a fixation de la base alcaline des sels par les silicates, tandis que ceux-ci, en revanche, cèdent des quantités équivalentes d'autres bases alcalines ou alcalino-terreuses, qui passent en solution. Il montre, en outre, que ce phénomène de sélectivité est beaucoup plus marqué pour les silicates basiques et la terre arable que pour les kaolins.

ZALOZIEKI (3), ayant préconisé l'emploi des kaolins pour décolorer les ozokérites, indique de déterminer la valeur respective des échantillons par la mesure de leur pouvoir décolorant vis-à-vis d'une solution d'indigo. Cette application est étendue au blanchiment des paraffines par VERH-

1. SCHLÆSING, *C. R.*, t. 74, p. 1440, 1874.

2. VAN BEMMELEN, *Landw. Vers. Stat.*, t. 21, p. 136, 1877-1878.

3. ZALOZIEKI, *Dingler's J.*, t. 165, p. 118-123, 1887

RIGS (1), qui constate que la dessiccation des argiles entre 300° et 400° intervient pour accrottre leurs propriétés initiales.

Poursuivant ses recherches, VAN BEMMELEN confirme que le pouvoir absorbant des terres argileuses est dû aux colloïdes qu'elles renferment : acide silicique, oxyde de fer, et, principalement, silicates (2). Etendant le champ de ses travaux, il établit que dans les propriétés de fixation de ces matières naturelles, particulièrement vis-à-vis de l'eau, il y a lieu de distinguer celles des sables de celles des argiles proprement dites (3). En effet, si, dans le premier cas, il semble s'agir d'un simple phénomène de capillarité, dans le second, il apparaît qu'il faille envisager un autre facteur, parfois difficile à distinguer du précédent, et mettant en jeu des forces d'attraction moléculaire. VAN BEMMELEN démontre qu'on est là en présence d'un caractère nouveau, lié à l'état colloïdal, qu'il est le premier à différencier de l'absorption en général, sous le nom d'adsorption (4). Dans ce processus, les particules colloïdales, à la faveur de leur grande surface de contact avec le liquide qui les mouille, sont susceptibles de retenir énergiquement, par adhérence, une quantité assez grande de ce dernier. Si le liquide renferme une substance en solution, et si la parti-

1. VERHRIGS, *Dingler's J.*, t. 270, p. 182-186, 1888.

2. VAN BEMMELEN, *Landw. Vers. Stat.*, t. 35, p. 69, 1888.

3. VAN BEMMELEN, *Zeit. anorg. chem.*, t. 42, p. 314, 1904.

4. VAN BEMMELEN, *Zeit. anorg. chem.*, t. 23, p. 321, 1900.

cule colloïdale est capable de fixer et de concentrer à sa surface une partie du produit dissous, on dit qu'il y a eu adsorption de la substance par la particule.

L'étude de ces phénomènes d'adsorption a été généralisée par FREUNDLICH (1). Cet auteur a établi que, dans un système formé d'un corps adsorbant quelconque et d'une matière susceptible d'être adsorbée, il se produit un état d'équilibre entre la quantité fixée sur l'adsorbant et celle qui reste en solution. L'équation représentant cet état, et sur laquelle nous reviendrons dans la suite, est donnée ci-dessous :

$$\frac{x}{m} = \beta C^{\frac{1}{p}}$$

dans laquelle $\frac{x}{m}$ est la quantité de produit adsorbé par unité de masse du corps adsorbant, C, la concentration finale de la solution, β et $\frac{1}{p}$ deux constantes caractéristiques du système. Cet équilibre peut être représenté par la relation logarithmique :

$$\log \frac{x}{m} = \log \beta + \frac{1}{p} \log C, \text{ caractéristique d'une droite.}$$

Les travaux de VAN BEMMELEN ayant établi que la valeur des sols et matières argileuses était fonction, pour une grande partie tout au moins, de leur teneur en colloïdes, certains chimistes préconisent de déterminer pratiquement celle-ci, en se basant sur le pou-

1. FREUNDLICH, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. 57, p. 385, 1906.

voir décolorant des produits examinés vis à-vis d'une solution de bleu de méthylène. C'est ainsi qu'opèrent WILLIAMS (1), puis SJOLLEMA (2), dans le cas de la terre arable, et GOWALEWSKI (3), pour l'argile utilisée à la fabrication des tuiles.

En 1904, HIRSCH (4), étudiant l'action du kaolin et de l'argile sur des solutions de différents sels : chlorures, sulfates, azotates, carbonates alcalins, alcalino-terreux, et de quelques autres métaux, conclut que l'adsorption par les substances argileuses essayées est très différente suivant les cas : faible ou nulle avec les sels alcalins, puis marquée pour les sels de magnésium, assez importante pour les composés de baryum, d'aluminium et de plomb. En outre, il constate que les chlorures et les azotates sont plus fortement adsorbés que les sulfates.

Dans le cas du chlorure de baryum, cet auteur montre qu'il y a fixation sélective du baryum, et que celle-ci concorde avec la loi régissant l'adsorption.

Une observation analogue est faite par GIMINGHAM (5). Ce chimiste, ayant remarqué que l'addition répétée de sels ammoniacaux dans les sols provoque une réaction acide de ceux-ci, entreprend une étude systématique de ces composés sur les consti-

1. WILLIAMS, *Forsch. Geb. Agrikulturphysik*, t. 18, p. 270, 1895.

2. SJOLLEMA, *J. Landw.*, t. 53, p. 67, 1904.

3. GOWALEWSKI, *Anleitg. Unters. Landw. Stoffe*, p. 4, 1903.

4. HIRSCH, *Tonindustrie Zeit.*, t. 46, p. 491, 1904.

5. GIMINGHAM, *J. Chem. Soc.*, t. 91, p. 677-687, 1907.

tuants des terres arables : la silice n'a aucune action adsorbante, l'argile, au contraire, fixe l'ammoniaque, tandis que le calcium et le magnésium qu'elles renferment passent en solution. La relation existant entre la quantité d'ammoniaque retenue et celle restant en solution satisfait à la loi sur l'adsorption.

ROHLAND (1), en 1907, développe les recherches de SCHLOESING et de VAN BEMMELEN sur le rôle joué dans les phénomènes d'adsorption par les particules colloïdales, auxquelles donnent naissance les argiles, au contact de l'eau. Dans le cas des matières colorantes employées (fluorescéine, aurine, bleu d'aniline, vert malachite, carmin d'indigo), la fixation de celles-ci serait d'autant plus marquée que la constitution de leur molécule serait elle-même plus complexe.

Etudiant la répartition du violet de gentiane entre la solution de cette substance et les différentes terres arables essayées, CAMERON et PATTEN (2) constatent qu'elle ne suit pas toujours la loi de FREUNDLICH. Ces auteurs expliquent les irrégularités observées par le fait de variations dans les surfaces adsorbantes, dues à une floculation partielle des particules colloïdales sous l'action du colorant lui-même. Par ailleurs, MORSE et CURRY (3) établissent que l'adsorption de la matière colorante par l'argile

1. ROHLAND, *Zeit. anorg. chem.*, t. 56, p. 46-48, 1907.

2. CAMERON et PATTEN, *J. Phys. Chemistry*, t. 11, p. 581, 1907.

3. MORSE et CURRY, *New Hampshire Agr. exports St.*, t. 19-20, p. 275, 1908, cité par WILKINSON et W. HOFF, *J. Phys. Chemistry*, t. 29, p. 808, 1925.

s'effectue très rapidement pendant la première heure de contact, mais l'équilibre n'est atteint qu'après un temps beaucoup plus long.

ASHLEY (1) confirme, dans ses essais, que le pouvoir adsorbant d'une argile vis-à-vis des matières colorantes renseigne sur le pourcentage de celle-ci en colloïdes et donne une idée de sa plasticité. Le colorant le plus indiqué paraît être le vert malachite, étant donné qu'il n'est influencé ni par les alcalis, ni par les sulfates et les chlorures.

Dans des travaux plus récents sur l'adsorption par l'argile, ROHLAND (2) attribue la rétention des carbonates et des phosphates par celle-ci à une précipitation des ions CO_3 et PO_4 par les ions Ca et Mg qu'elle renferme, plutôt qu'à une véritable adsorption. Quant aux autres électrolytes, la fixation en est fort variable (3). Dans le cas du sulfate de cuivre et du bichromate de potassium, il n'y a adsorption ni de l'anion, ni du cathion. Pour un certain nombre de sels de potassium (chlorure, bromure, iodure, sulfate, azotate), si le métal est retenu en faible quantité, les anions libérés restent en solution, ainsi que l'ont constaté déjà plusieurs expérimentateurs. Pour ce qui est des matières colorantes, ROHLAND observe une forte adsorption dans le cas du bleu de Berlin, du bleu d'aniline, du

1. ASHLEY, *U. S. Geolog. Survey Bull.*, p. 388, 1909, d'après *Sprechsaal*, t. 43, p. 105, 1910.

2. ROHLAND, *Zeit. anorg. chem.*, t. 60, p. 366-368, 1908.

3. ROHLAND, *Biochem. Zeit.*, t. 17, p. 220-224, 1909.

vert malachite, ainsi que dans celui des substances colorantes de l'urine et de la bière. En outre, cet auteur (1) établit que les carbures saturés de la série aromatique, le sulfure de carbone, le chloroforme, ne sont pas fixés par l'argile, alors que les carbures non saturés C^nH^{2n} , C^nH^{2n-2} le sont.

L'étude de l'adsorption du sulfate ferreux et du sulfate d'aluminium en solution par le kaolin et l'argile, déjà abordée par HIRSCH, est reprise et complétée par REINHOLD RICKE (2). Ce dernier montre que les substances argileuses retiennent le métal à l'état d'oxyde, et que l'anion des sels utilisés reste dans le liquide. Le processus de l'adsorption du cation est régi, dans ce cas, par la loi générale de l'adsorption.

En 1911, ROSENOW (3) établit qu'un kaolin, même chauffé à 1.475° , et dans lequel toute trace de colloïdes est par suite détruite, possède encore un faible pouvoir adsorbant.

De nouvelles recherches de ROHLAND mettent en évidence la facilité d'adsorption des fumées et des odeurs par l'argile (4). Cet auteur (5) complète, en outre, certains points de ses travaux antérieurs relatifs à la fixation des matières colorantes par l'argile,

1. ROHLAND, *Biochem. Zeit.*, t. 23, p. 278-280, 1909.

2. REINHOLD RICKE, *Sprechsaal*, t. 43, p. 709, 1910.

3. ROSENOW, *Dissertation Hannover*, t. 33, 1911, cité par EHRENBURG, *Die Bolekolloide*, Verlag von Theodor STEINKOPFF, Dresden und Leipzig, 1922.

4. ROHLAND, *Biochem. Zeit.*, t. 46, p. 170, 1912.

5. ROHLAND, *Koll. Zeit.*, t. 16, p. 16, 1915.

et démontre que la quantité de colorant retenue dépend, non seulement de sa nature (acide ou basique), mais encore de la réaction de la solution. C'est ainsi que la proportion de méthylorange (colorant acide) adsorbée par l'argile est plus élevée en liqueur acide qu'en milieu neutre ou alcalin.

HARRIS (1), examinant, en 1917, l'adsorption du chlorure de baryum par l'argile et le kaolin, confirme les résultats obtenus par HIRSCH, en 1904.

En 1918, SEIDELL (2), effectue des recherches systématiques sur l'adsorption du bleu de méthylène et du bisulfate de quinine par la terre à foulon. Il établit que seule la base est fixée, tandis que l'acide reste en solution à l'état de sel alcalino-terreux. L'adsorption successive de ces deux composés en solution par cette même argile ne permettant d'observer qu'un faible déplacement de la matière colorante par le sel de quinine, démontre, d'après cet auteur, que la substance argileuse essayée a un pouvoir adsorbant préférentiel pour le bleu de méthylène.

Une autre variété de terre à foulon (kambara neudo) est étudiée par S. ISHIKAWA et TAKAMATSU (3), en vue de déterminer la façon dont elle fixe les alcaloïdes. Les expériences entreprises permettent d'établir les meilleures conditions à réaliser pour

1. HARRIS, *J. Phys. Chemistry*, t. 21, p. 454-473, 1917.

2. SEIDELL, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 40, p. 312-328, 1918.

3. ISHIKAWA et TAKAMATSU, *J. Pharm. Soc. Jap.*, n° 505, p. 402, 1924, d'après *Chem. Abstr.*, t. 18, p. 1732, 1924.

obtenir une adsorption élevée de ces composés. Celle ci est particulièrement importante dans le cas de la codéine. Cette propriété est utilisée par les auteurs pour séparer la codéine de la morphine.

Comme conclusion à une série d'expériences effectuée sur l'adsorption des matières colorantes par les sols et les argiles, WILKINSON et W. HOFF (1) assimilent les phénomènes qui régissent leur coloration à ceux constatés dans le cas des fibres végétales ou animales, et font observer que la quantité de colorant fixée par les substances argileuses peut être accrue ou diminuée en faisant varier l'acidité ou l'alcalinité de la solution. Ils mettent également en évidence l'existence d'un échange entre la base des matières colorantes et les éléments alcalins et alcalino-terreux des sols.

Dans la même année, HILL, W. NICHOLS et COWLES (2) déterminent la valeur des argiles neuves ou réactivées servant au raffinage des pétroles, d'après leur pouvoir décolorant vis-à-vis d'une solution de bleu de méthylène, dans une liqueur sulfurique décinormale et dont la concentration est établie comparativement à un étalon standard de chlorure de cobalt dans l'alcool à 95° légèrement chlorhydrique.

D'après H. THIES (3), la qualité des argiles pour la vulcanisation du caoutchouc peut être aussi indiquée,

1. WILKINSON et W. HOFF, *J. Phys. Chemistry*, t. 29, p. 808, 1925.

2. HILL, W. NICHOLS et COWLES, *J. Ind. Eng. Chem.*, t. 17, p. 818, 1925.

3. THIES, *J. Ind. Eng. Chem.*, t. 17, p. 1165 ; 1925.

par l'évaluation du pouvoir absorbant de ces substances vis-à-vis de divers colorants (bleu de méthylène, vert malachite, violet de gentiane). Il expérimente deux sortes d'argiles : l'une pauvre, l'autre riche, et constate que les argiles pauvres sont meilleures que les argiles riches pour l'adsorption des couleurs, mais moins bonnes pour la vulcanisation. Alors qu'on ne peut modifier les propriétés des argiles riches, il est possible d'augmenter l'action vulcanisante des autres, par un traitement aux vapeurs ammoniacales, suivi d'une dessiccation à 140°.

A la suite d'une étude importante sur l'adsorption de certains composés organiques (pipéridine, nicotine, arginine, urée, caféine, glucose, etc...) par de nombreux échantillons de terres à foulon, et par les hydrates de silice, d'oxydes de fer et d'aluminium, WILLIAMS (1) conclut que le pouvoir adsorbant des terres à foulon est à peu près semblable à celui de la silice, sauf toutefois pour la caféine, qui est retenue plus abondamment par la terre à foulon. Le coefficient d'adsorption des oxydes de fer et d'aluminium est nettement plus faible dans la plupart des cas.

N. HELD (2), effectuant des recherches sur l'adsorption des chlorures d'aluminium et de thorium par les kaolins et les argiles, montre qu'il y a fixation des oxydes d'aluminium et de thorium par les matières essayées, mais que la presque totalité du chlo-

1. WILLIAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 50, p. 668; 1928.

2. HELD, *Bull. Soc. Chim. Russe*, t. 62, p. 1553-1570; 1930.
d'apr. *Bull. Soc. Chim.*, t. 50, p. 708; 1931.

rure reste en solution, combiné à une quantité équivalente de calcium et de magnésium, fait déjà signalé maintes fois antérieurement.

L'adsorption par la terre à foulon des acides propionique, caproïque et oxalique, ainsi que de la *n*-propylamine et de la *n*-butylamine en solution, vient de faire l'objet d'une communication récente de PHELPS (1). Il est établi que, des trois acides mis en œuvre, seul l'acide oxalique est adsorbé, mais il semble qu'il s'agisse plutôt d'une action chimique due à la formation d'un précipité d'oxalate de calcium. Dans le cas des deux amines, il y a fixation de celles-ci par la substance argileuse, et on est en présence d'une véritable adsorption.

Ce rapide exposé met en évidence que les recherches effectuées depuis un siècle, tout d'abord sur les sols, puis sur les argiles et kaolins, établissent que les propriétés décolorantes, absorbantes et désodorisantes semblent être de même nature, et doivent être rattachées, comme pour les charbons végétaux et animaux, au phénomène de l'adsorption. Ce dernier, dans le cas des substances argileuses, apparaît encore plus complexe, car il est lié en grande partie à la présence dans celles-ci de particules colloïdales qui sont facilement floculables. Il en résulte que leur pouvoir adsorbant peut être modifié sous l'influence de nombreux facteurs, sou-

1. PHELPS, *Proc. Roy. Soc.*, t. 131, p. 17; 1931, d'apr. *Bull. Soc. Chim.*, t. 50, p. 1522; 1931.

vent insoupçonnés (traces d'électrolytes, différence de température, pH des solutions, etc...). Ce fait rend difficile l'explication de certaines observations, et permet de comprendre les divergences parfois constatées entre les résultats de divers auteurs.

Dans notre étude, nous avons déterminé le pouvoir adsorbant de quelques échantillons français de kaolins et argiles vis-à-vis de plusieurs composés minéraux et organiques. En outre, nous avons cherché, tout particulièrement, à nous rendre compte si la loi d'adsorption donnée par FREUNDLICH était, dans les différents cas envisagés, d'une application générale, et tenté d'élucider certaines des contradictions relevées au cours de notre exposé.

L'ensemble des recherches que nous avons poursuivies est groupé dans les chapitres suivants :

- I. — DÉSIGNATION ET ANALYSE DES ÉCHANTILLONS D'ARGILES ÉTUDIÉS.
- II. — INFLUENCE DU DEGRÉ DE PULVÉRISATION DES ARGILES SUR L'ADSORPTION EN FONCTION DU TEMPS.
- III. — ÉTUDE DE L'ADSORPTION PAR DIFFÉRENTES ARGILES VIS-A-VIS DES SUBSTANCES LES PLUS DIVERSES EN SOLUTION ET DE QUELQUES VAPEURS DE LIQUIDES VOLATILS. NATURE DU PHÉNOMÈNE.
- IV. — RELATIONS EXISTANT ENTRE LE POUVOIR ADSORBANT DES ARGILES ET LA RÈGLE DE FREUNDLICH.
- V. — VARIATION DU POUVOIR ADSORBANT DES ARGILES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de Pharmacie chimique de la Faculté de Pharmacie de Paris.

Nous prions M. le Professeur P. LEBEAU, qui nous a témoigné tant de bienveillance, de trouver ici l'expression de notre reconnaissance et de notre profonde gratitude.

Nous remercions vivement M. G. COURTOIS, Assistant de la Chaire de Pharmacie chimique, pour les encouragements et les conseils éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer au cours de notre étude.

Enfin, nous tenons à exprimer à nos Maîtres de l'Université de Bucarest nos sentiments très reconnaissants, et à nos Chefs du Service de Santé Militaire Roumain l'assurance de notre respectueux dévouement.

Nous voulons également remercier très sincèrement notre camarade, M. A. MORETTE, pour l'aide amicale qu'il nous a apportée.

CHAPITRE PREMIER

DÉSIGNATION ET ANALYSE DES ÉCHANTILLONS D'ARGILES ÉTUDIÉS

Dans ce premier chapitre, nous décrirons tout d'abord les substances argileuses, de provenances diverses, utilisées au cours de notre travail.

Les échantillons désignés ci-dessous correspondent à des produits venant directement de la carrière, et n'ayant subi aucun traitement :

Dénomination conventionnelle	Désignation commerciale	Provenance	Couleur	Plasticité
A	Argile ordinaire	Env. de Paris	Verdâtre	Très plastique
B	Terre céramique blanche	Oise	Blanc crème	Doux au toucher Assez plastique
C	Terre céramique grise	Oise	Brunâtre	<i>id.</i>
D	Kaolin	Allier	Blanc	Onctueux au toucher peu plastique
E	Kaolin	Morbihan	Très blanc	Onctueux au toucher A peine plastique

Les déterminations suivantes ont été faites .

- a) Densité apparente ;
- b) Etat de division ;
- c) Composition chimique .

a) *Densité apparente*. — Une éprouvette de 50 cmc. est remplie jusqu'au trait de jauge, en ayant soin de tasser jusqu'au maximum, dans tous les cas, avec la substance pulvérisée et passée au tamis n° 190 (c'est-à-dire 190 mailles au pouce ou 70 au centimètre), et séchée à 100°. La matière est alors pesée. Le rapport du poids trouvé P au volume initial : $\frac{P}{50} = D$ exprime la valeur de ce coefficient. Les résultats obtenus sont donnés ci-après :

Echantillons	Densité apparente
A	1,22
B	1,20
C	1,20
D	1,06
E	0,91

b) *Etat de division*. — Lorsque des matières argileuses en poudre fine sont délayées dans l'eau, puis agitées avec un grand volume de ce liquide, on obtient, après repos prolongé du mélange, d'une part, une liqueur surnageante plus au moins trouble, et, d'autre part, un dépôt insoluble et dense. Dans la partie liquide, certaines particules continuent à se déposer lentement, alors que d'autres restent sous forme de solution colloïdale. Cet état colloïdal a été vérifié par un examen ultramicroscopique.

1° La comparaison, par la méthode néphélométrique, des différents liquides opalins ainsi fournis par les diverses argiles étudiées permet de déterminer, au moins d'une façon approximative, la richesse relative en micelles ultra-microscopiques de ces substances, par rapport à l'une d'entre elles prise pour unité.

Cette détermination est effectuée sur des prises d'essais de 0 gr. 10 de chacune des matières passant au tamis 190, et séchée à 100°, qui sont introduites dans des flacons identiques, avec 100 cmc. d'eau distillée. Après une agitation énergique de 15 minutes, tous les récipients sont abandonnés au repos durant 24 heures. En prenant les précautions nécessaires pour ne pas troubler le dépôt, on prélève cinq centimètres cubes de la liqueur surnageante la moins louche, que l'on verse dans un tube à essai, et qui servira d'étalon de comparaison. Dans d'autres tubes de même verre et de même diamètre, on met, suivant l'intensité du trouble des autres liquides, 1, 2, 3... cmc., exactement mesurés, de ceux-ci, puis, à l'aide d'une burette de Mohr, on fait arriver, dans chacun des tubes, de l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide présente la même opalescence que l'étalon. On peut alors déduire la teneur respective en particules fines des échantillons examinés comparativement à l'un d'entre eux, choisi comme unité (1).

1. L'opalescence fournie par l'échantillon E, dans les conditions indiquées ci-dessus, correspond sensiblement à celle que l'on obtient en ajoutant à 5 cmc. d'une solution d'acide sulfu-

Echantillons	Richesse comparative en particules colloïdales	Plasticité
A	11	Très plastique
B	4	Assez plastique
C	5	Assez plastique
D	1,5	Peu plastique
E	1	A peine plastique

Pour l'échantillon le plus riche en particules colloïdales (A), la quantité de substance restant ainsi en suspension dans l'eau, déterminée par pesée et rapportée à 100 gr. de produit initial séché à 100° et passant au tamis 190, a été trouvée égale à 2 gr.

Cette évaluation permet de conclure que la teneur en micelles ultramicroscopiques des argiles et kaolins examinés est comprise environ entre 0,20 et 2 %.

Il est à remarquer que le degré colloïdal des substances argileuses étudiées varie dans le même sens que leur plasticité, et il semble bien, en effet, que cette propriété spéciale est fonction, pour une grande part, de la richesse respective des argiles en particules colloïdales. La technique décrite plus haut rend très facile l'évaluation de cette plasticité.

Nous envisagerons ultérieurement les relations existant entre le pouvoir adsorbant et l'état de division de ces matières

II. — La détermination des parties sableuses les plus grosses constituant les dépôts a été effectuée

rique N/10.000 deux gouttes d'une solution de chlorure de baryum à 1/100.

par lévigation, en suivant la méthode rapide préconisée par SCHULZE (1) et indiquée par FRESSENIUS dans son *Traité d'analyses*. Les résultats obtenus ont été les suivants :

Echantillons	Pourcentage des parties plus denses
A	27,00 %
B	16,30 %
C	14,70 %
D	1,00 %
E	19,50 %

Le sable ainsi séparé est quartzéux et parfaitement blanc, dans le cas de l'échantillon E ; pour les autres, il est légèrement ocreux et présente un aspect compact sans orientation cristalline.

c) *Composition chimique*. — L'analyse a comporté les déterminations suivantes :

- 1^o Humidité des matières à 100° ;
- 2^o Perte de poids au rouge vif des échantillons séchés à 100° ;
- 3^o Composition centésimale ;
- 4^o Evaluation approximative des différents constituants (sable, silicate d'alumine).

1^o HUMIDITÉ A 100°. — Une prise d'essai de 2 gr. environ est placée dans un creuset de quartz et desséchée jusqu'à poids constant.

2^o PERTE DE POIDS AU ROUGE VIF. — On calcine alors progressivement la matière, précédemment séchée à

1. SCHULZE, *J. prakt. chem.*, t. 47, p. 241, 1893.

100°, à la température du bec Méker pendant plusieurs heures, et on poursuit la chauffe jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de variation de poids entre deux pesées successives ; la perte de poids correspond en grande partie au départ de l'eau combinée aux silicates.

3° COMPOSITION CENTÉSIMALE. — L'analyse a été faite sur les échantillons moyens passant au tamis 190 et et desséchés à 100°. Les résultats obtenus y sont eux-mêmes rapportés.

Qualitativement, il a été constaté que les argiles examinées ne renfermaient que des quantités infimes de carbonates, de chlorures et de sulfates, et qu'elles étaient uniquement formées par de la silice libre, et des silicates d'aluminium, de fer, de calcium, etc...

Les éléments qui entrent dans la constitution des matières argileuses ont été dosés sur deux prélèvements différents variant entre 1 et 2 gr., selon les cas ; l'un, a été soumis à une fusion alcaline, et a servi à séparer les composés suivants : silice, oxyde ferrique, alumine, chaux, magnésie ; l'autre, a été attaqué par l'acide fluorhydrique, et le résidu a été utilisé pour doser le sodium et le potassium.

Dosage de la silice. — La première prise d'essai est ajoutée peu à peu, en agitant, dans 6 à 8 fois son poids de soude fondue, placée dans un creuset d'argent. Après désagrégation complète, on laisse

refroidir, on reprend la masse par l'eau, et on verse le tout dans une capsule de porcelaine de 125 cmc. Pour séparer la silice libérée, on acidifie par un excès d'acide chlorhydrique au tiers, qui dissout les oxydes métalliques, et on évapore presque à sec au bain-marie. L'insolubilisation complète de la silice est obtenue en renouvelant cette opération, d'abord avec l'acide chlorhydrique au demi, puis par l'acide pur; le tout est alors amené à siccité, et finalement maintenu à l'étuve à 130° pendant 6 heures. Après ce traitement, le résidu est humecté avec un excès d'acide chlorhydrique concentré; on couvre le récipient avec un disque de verre, et on abandonne le tout pendant 20 minutes. On verse alors 100 cmc. d'eau chaude, qui dissout les oxydes métalliques à l'état de chlorures, et on laisse se déposer la silice. Cette dernière est lavée trois ou quatre fois par décantation avec de l'eau tiède légèrement chlorhydrique, jetée sur filtre, et privée de toute trace d'ion chlore par lavage à l'eau. On sèche, on calcine au rouge, et on pèse à l'état de SiO_2 . La silice obtenue, traitée dans un creuset de platine par l'acide fluorhydrique à chaud, ne laisse qu'un résidu infime soluble dans le bisulfate de sodium fondu; la solution aqueuse résultante, traitée par l'eau oxygénée en milieu sulfurique, se colore en jaune, et permet de conclure à la présence de traces d'anhydride titanique, TiO_2 .

Dosage du fer, de l'aluminium, du calcium et du

magnésium. — Après élimination de la silice, la solution chlorhydrique et les eaux-mères résultant de son dosage sont additionnées d'acide azotique, et concentrées jusqu'à 100 cmc. environ, dans une capsule de porcelaine. Après traitement par un excès de lessive de soude pure jusqu'à réaction fortement alcaline, on fait bouillir, on étend d'eau chaude, et on filtre. Le précipité est formé par de l'hydroxyde ferrique, et la liqueur contient l'aluminium à l'état d'aluminate. Pour doser le fer à l'état de pureté, on dissout le précipité ocreux, qui retient encore de l'alumine, dans l'acide chlorhydrique étendu, on traite la solution obtenue, additionnée de chlorure d'ammonium, par un léger excès d'ammoniaque qui détermine la précipitation de l'oxyde de fer; celui-ci est lavé par décantation, desséché parfaitement à l'étuve vers 120°, calciné au bec Bunsen, et pesé ainsi à l'état de O^3Fe^2 .

Les eaux-mères provenant du dosage du fer sont concentrées et réunies à la liqueur alcaline d'aluminate qui, après avoir été acidifiée au moyen de l'acide chlorhydrique, est légèrement alcalinisée par l'ammoniaque. L'hydroxyde d'alumine se dépose; il est lavé par décantation à l'eau tiède et pesé, après dessiccation et calcination, à l'état de O^3Al^2 .

Les liqueurs restant alors sont utilisées pour les dosages du calcium et du magnésium, qui sont effectués successivement selon les procédés classiques: le premier, à l'état de SO^4Ca après précipitation sous forme d'oxalate, et le second à l'état de

$P^2O^7Mg^2$ après séparation du phosphate ammoniacomagnésien.

Dosage du potassium et du sodium. — Ces éléments ont été dosés sur la deuxième prise d'essai, après volatilisation de la silice sous l'action de l'acide fluorhydrique en présence d'acide sulfurique, et élimination des métaux lourds et alcalino-terreux par le carbonate d'ammonium et l'ammoniaque.

Pour cela, on attaque d'abord l'argile, placée dans un creuset de platine, par l'acide fluorhydrique concentré et l'acide sulfurique, en chauffant sur une plaque d'amiante, et on poursuit cette opération en agitant jusqu'à ce qu'il ne reste plus de minéral inattaqué, et qu'il ne se dégage plus de vapeurs de fluorure de silicium. On évapore alors la majeure partie de l'acide sulfurique. La masse est reprise avec de l'eau dans une capsule de porcelaine, et les sulfates sont transformés en chlorures par addition d'un léger excès de chlorure de baryum. Les métaux lourds et alcalino-terreux sont précipités à l'état d'oxydes ou de carbonates par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque. Après séparation et lavage du dépôt, le filtrat est réuni à la liqueur contenant le magnésium et les alcalins, à l'état de chlorures, et concentré à siccité au bain-marie. On chasse les sels ammoniacaux par chauffage au bain de sable, on dissout le résidu dans un peu d'eau, on ajoute de l'eau de baryte jusqu'à réaction alcaline, et on fait bouillir, afin de provoquer la précipitation

de la magnésie. On filtre, et on répète l'ensemble des traitements précédents jusqu'à élimination totale du magnésium et du baryum dans la liqueur finale. Celle-ci est évaporée à sec au bain-marie ; on humecte d'acide chlorhydrique, et on dessèche à la température du bain de sable. Le résidu, constitué par la somme des chlorures de potassium et de sodium, est pesé.

La séparation des deux métaux est alors réalisée par passage à l'état de perchlorates, celui de potassium étant insoluble dans l'alcool.

Le résidu, pesé plus haut, est dissous dans 20 cmc. d'eau chaude, et la solution additionnée d'environ une fois et demie son volume d'acide perchlorique pur à 20 %. On concentre au bain-marie à consistance sirupeuse, et jusqu'à apparition d'abondantes vapeurs, tout en agitant ; on reprend par l'eau, et on répète cette opération à deux ou trois reprises, en remplaçant de temps en temps l'acide perchlorique qui s'est volatilisé. Après refroidissement, on ajoute à la masse 20 cmc. d'alcool à 96°, renfermant 0,2 % d'acide perchlorique, et on agite fortement. Le perchlorate de potassium précipite, et on le laisse déposer. Celui-ci est lavé par décantation, à plusieurs reprises, avec le minimum d'alcool dilué, puis jeté sur un creuset de Gooch taré. On dessèche à 130°, et on pèse. Du poids de perchlorate trouvé, on déduit celui de chlorure de potassium. La quantité de chlorure de sodium est alors donnée par différence.

TABLEAU I

	A %	B %	C %	D %	E %
Perte de poids à 100°	19,60	6,28	5,01	3,87	4,26
Couleur après calcination	Ocre	Crème	Blanc	Blanc	Blanc
SiO ²	59,76	58,93	61,03	62,08	56,70
TiO ²	Traces	Traces	Traces	Traces	Traces
O ³ Fe ²	8,54	Traces	Traces	Traces	Traces
O ³ Al ²	12,04	34,78	33,41	32,18	36,12
OCa	5,77	0,80	0,66	0,55	Traces
OMg	2,72	Traces	Traces	Traces	Traces
ONa ²	4,13	Non dosé	Non dosé	Non dosé	Non dosé
OK ²	1,68	Non dosé	Non dosé	Non dosé	Non dosé
Perte de poids au rouge					
(Eau)	8,34	4,35	4,60	4,60	6,10
Total	99,93	98,86	99,42	98,41	98,92

Analyse globale du produit séché à 100°

L'analyse globale des éléments constitutifs des échantillons examinés a conduit aux résultats rassemblés ci-devant :

L'échantillon A est constitué par une argile, riche en fer et en calcium, du type de celle qui est utilisée dans l'industrie des briques ou des poteries grossières. Les autres produits ne renferment que peu d'impuretés, et ont des compositions à peu près identiques.

4° EVALUATION APPROXIMATIVE DES DIFFÉRENTS CONSTITUANTS. — On sait que la silice des substances argileuses peut être considérée comme répartie dans trois produits essentiels : sable ^(Q), résidus de feldspath ^(R), et silicates d'alumine hydratés plus ou moins purs ^(S). L'acide sulfurique concentré à l'ébullition décomposant seulement ces derniers, et laissant intactes les impuretés (sable et roche), un traitement par cet acide permet de séparer les argiles en leurs constituants principaux.

Pour cela, une prise d'essai d'argile voisine de 1 gr. est attaquée au bain de sable par l'acide sulfurique concentré, pendant une dizaine d'heures. L'opération est répétée, si besoin est, jusqu'à décomposition complète des silicates. La majeure partie de l'acide est alors évaporée. Après refroidissement, on ajoute de l'eau ; on obtient ainsi une solution qui contient tous les oxydes métalliques des silicates, à l'état de sulfates, et un résidu formé par les impuretés inattaquables ^(Q + R), et par de la

silice hydratée provenant de la décomposition de l'argile. Ce résidu, bien lavé, est placé encore humide dans une capsule de porcelaine, où il est soumis à chaud à l'action d'une lessive de soude pure à 20 %. La silice hydratée seule passe en solution alcaline ; après avoir étendu d'eau, on jette sur filtre l'ensemble des impuretés inattaquables $(Q + R)$, de l'échantillon examiné. On calcine au rouge et on pèse ce dernier. La solution alcaline est traitée par l'acide chlorhydrique, et on procède à l'insolubilisation de la silice dissoute, qui est celle des silicates hydratés de l'argile (S) .

Si la somme : $(Q + R) + S$ est voisine de la quantité de silice totale (T) globale dosée précédemment, l'argile analysée ne renferme que du sable quartzeux ; si, au contraire, elle est supérieure, la partie inattaquée contient, en outre, des résidus feldspathiques.

Une fusion alcaline, effectuée sur celle-ci, dans des conditions identiques à celles décrites plus haut, permet de déterminer sa teneur réelle en silice et en alumine. On peut alors déduire de ces données la répartition centésimale des argiles en leurs constituants essentiels, et la composition du silicate d'alumine en ses éléments.

Les résultats de ces déterminations, rapportés aux produits séchés à 100°, sont consignés dans le tableau II.

Ces nouvelles expériences établissent que les échantillons examinés, en dehors du produit A qui

TABLEAU II.

	A %	B %	C %	D %	E %
Inattaquable par SO^4H^2	SiO^2 .. 93,50				
(Sable et débris de roches)	27,00 O^3Fe^2 2,27 OCa.. 4,53 (Eau.. 4,50	29,20 SiO^2 .. 80,25 O^3Al^2 47,80	44,80 SiO^2 .. 88,50 O^3Al^2 9,55	1,84 SiO^2 .. 99,90	6,2 SiO^2 .. 82,20 O^3Al^2 17,50
Silicate d'alumine plus ou moins pur atta- quable par SO^4H^2 ..	73,00	70,80	58,20	98,46	93,80
SiO^2	47,26	50,00	44,25	61,35	55,00
O^3Fe^2	10,86	Traces	—	—	—
O^3Al^2	46,48	44,55	50,00	32,80	37,30
OCa.....	7,32	4,40	4,40	0,56	Traces
OMg.....	3,45	—	—	—	—
ONa ²	4,54	—	—	—	—
OK ²	2,32	—	—	—	—
Perte de poids au rouge ..	10,74	6,45	7,60	4,70	6,50
Total....	99,97	98,80	99,95	99,41	98,80
Rapport mol. $\frac{\text{SiO}^2}{\text{O}^3\text{Al}^2}$	—	2	4,4	3	2,5

Composition %
du silicate attaqué

est une argile ordinaire, sont constitués essentiellement par des silicates d'alumine hydratés, assez purs, renfermant des proportions plus ou moins grandes de sable quartzeux ou feldspathique. Exception faite pour l'échantillon B, la composition de ces silicates, attaquables par l'acide sulfurique, est assez différente de celle de la kaolinite pure, pour laquelle le rapport moléculaire $\frac{\text{SiO}_2}{\text{O}^3\text{Al}_2}$ est égal à 2.

On remarque, en outre, que le produit D est formé presque uniquement par un silicate d'alumine trisilicique.

CHAPITRE II

INFLUENCE DU DEGRÉ DE PULVÉRISATION DES ARGILES SUR L'ADSORPTION EN FONCTION DU TEMPS

Afin d'établir les conditions dans lesquelles il est nécessaire d'opérer pour obtenir la saturation totale des argiles quand on les soumet à l'agitation, au sein des solutions aqueuses de composés minéraux ou organiques, nous avons dû, tout d'abord, étudier la variation de l'adsorption en fonction, d'une part, de la finesse des poudres mises en œuvre, et, d'autre part, de la durée du temps d'agitation.

A cet effet, nous avons pris arbitrairement deux échantillons, l'un constitué par une argile impure (A), l'autre par une matière assez pure (C), et nous les avons amenés, à partir de la granulation la plus grossière choisie, aux trois degrés de division définis par les tamisages suivants :

NOMBRE DE MAILLES DES TAMIS.

au pouce (27 mm.), soit au centimètre

60-80	22-30
<100	<37
<190	<70

Nos essais ont porté sur les solutions d'un certain nombre de matières colorantes, et aussi sur quelques autres dérivés.

Ainsi que nous l'avons vu, au cours de notre exposé bibliographique, le bleu de méthylène est la substance la plus couramment employée pour déterminer la valeur pratique des argiles. Pour cette raison, nous l'avons utilisé en premier lieu. Ce composé, de formule $C^{16}H^{18}N^3ClS.3(OH^2)$ (P. M. = 373,7), est d'ailleurs bien défini et peut être obtenu parfaitement pur, ce qui présente l'avantage d'avoir des résultats toujours comparables entre eux.

Les expériences ont été poursuivies en soumettant à l'agitation mécanique des flacons bouchés à l'émeri de 90 cmc. contenant 0 gr. 25 des échantillons A et C séchés à 100°, et 50 cmc. d'une solution aqueuse de bleu de méthylène à 1/1000. Les concentrations finales, après chaque agitation d'une durée connue, ont été évaluées par dosage colorimétrique, au moyen du colorimètre de Duboscq, en faisant usage, comme terme de comparaison, de solutions de bleu de méthylène plus ou moins diluées, et de titre fixé. L'exactitude des résultats obtenus est environ à 2 % près.

Le tableau III rassemble les déterminations obtenues en fonction du temps, pour les différentes finesses de poudres essayées. La fixation est exprimée en milligrammes de matière colorante par gramme d'argile, en admettant que la substance absorbée ne subisse aucune scission de sa molécule.

TABLEAU III.

0 gr. 25 d'argiles A et C séchées à 100° ont été agitées mécaniquement avec 50 cmc. de solution de bleu de méthylène à 1/1000.

Argiles	Durée de l'agitation	Poudre { 60-80 ou 22-30		Poudre { <100 ou < 37		Poudre { <190 ou < 70	
		Décoloration % de la solution	Poids en mgr. fixé par gr.	Décoloration % de la solution	Poids en mgr. fixé par gr.	Décoloration % de la solution	Poids en mgr. fixé par gr.
A	30 m.	28,60	57,20	35,00	70,00	37,50	75,0
	1 h.	33,15	66,30	44,50	83,60	42,60	85,2
	2 h.	35,90	71,80	43,80	87,60	44,50	89,0
	4 h.	37,50	75,00	44,50	89,00	45,60	91,2
	6 h.	37,50	75,00	44,50	89,00	45,60	91,2
	10 h.	37,50	75,00	44,50	89,00	45,60	91,2
C	30 m.	31,30	62,20	34,80	69,60	36,40	72,8
	1 h.	32,45	64,90	40,20	80,40	42,20	84,4
	2 h.	33,50	67,00	42,20	84,40	43,60	87,2
	4 h.	35,80	71,60	43,00	86,00	44,45	88,9
	6 h.	36,40	72,80	43,00	86,00	44,45	88,9
	10 h.	36,40	72,80	43,00	86,00	44,45	88,9

L'examen de ce tableau montre que :

1^o Le degré de division des argiles intervient sur la limite de saturation obtenue. Les poudres les plus fines fixent des proportions nettement plus élevées de bleu de méthylène, l'agitation prolongée étant insuffisante pour provoquer le délitement des échantillons; toutefois, les différences s'atténuent au fur et à mesure qu'augmente le degré de finesse des poudres ;

2^o La majeure partie de la matière colorante est retenue après une heure d'agitation, mais l'équilibre n'est atteint qu'après 4 à 6 heures, même dans le cas des échantillons présentant le plus grand état de division.

En raison de ces constatations, tous nos essais ultérieurs ont été effectués sur des échantillons homogènes, constitués par des poudres traversant le tamis n° 190.

De nouvelles déterminations ont été faites sur d'autres solutions à 1/1000 de matières colorantes également bien définies, telles que la fuchsine, le violet cristallisé, le vert malachite, en utilisant les mêmes échantillons d'argiles A et C. Le tableau IV résume les résultats obtenus :

L'adsorption de la fuchsine, du violet cristallisé et du vert malachite, se produit d'une façon analogue à celle du bleu de méthylène, et une agitation d'au moins 4 heures de l'argile, au sein de la solution, est indispensable pour réaliser la saturation. Il en est de même du chlorure ferrique, choisi

TABLEAU IV.

0 gr. 25 d'argiles A et C séchées à 100° et passant au tamis 190 ont été agités avec 50 cmc. de solution à 1/1000 des matières colorantes.

Argiles	Durée de l'agitation	Fuchsine		Violet cristallisé		Vert malachite	
		Décoloration %	Poids en mgr. fixé par gr.	Décoloration %	Poids en mgr. fixé par gr.	Décoloration %	Poids en mgr. fixé par gr.
A	30 m.	44,45	88,90	33,35	66,70	78,00	156,00
	1 h.	51,00	102,00	37,00	74,00	84,00	168,00
	2 h.	54,55	109,10	44,85	89,70	88,90	177,80
	4 h.	57,25	114,50	43,15	86,30	89,60	179,20
	6 h.	58,30	116,70	43,15	86,30	90,00	180,20
C	30 m.	34,20	68,40	26,85	53,70	44,50	89,00
	1 h.	41,15	82,30	28,60	57,20	53,60	107,20
	2 h.	45,35	90,70	33,40	66,80	56,65	113,40
	4 h.	46,00	91,90	35,50	71,00	58,25	116,50
	6 h.	46,00	91,90	36,00	72,00	58,25	116,50

comme type de sel minéral, et du sulfate ou du chlorhydrate neutre de quinine, pris comme type de sels organiques.

Pour obtenir une adsorption maximum par les argiles, au sein de solutions aqueuses de composés les plus divers, il y a donc lieu d'opérer avec des poudres aussi fines que possible, et de maintenir un contact intime pendant un laps de temps d'environ 6 heures.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE L'ADSORPTION PAR DIFFÉRENTES ARGILES VIS-A-VIS DES SUBSTANCES LES PLUS DIVERSES EN SOLUTION ET DE QUELQUES VAPEURS DE LIQUIDES VOLATILS

Dans ce chapitre, nous avons effectué, à partir d'une argile ordinaire A et d'un produit relativement pur C, un certain nombre d'essais d'adsorption vis-à-vis de composés minéraux ou organiques en solution aqueuse, et de quelques vapeurs de liquides volatils (benzine, tétrachlorure de carbone, chloroforme), en vue de mettre en évidence ceux qui se fixent le plus facilement. Au cours de ces déterminations, nous avons, en outre, recherché quelle est la nature réelle du pouvoir adsorbant constaté.

A. — Adsorption des substances en solution aqueuse.

Nos expériences préliminaires ayant permis d'établir que, pour des matières argileuses passées au tamis 190 (ou 70), le pouvoir adsorbant maximum

était atteint après 6 heures d'agitation, au sein des solutions des composés étudiés, tous les essais suivants, présentant un caractère d'ordre indicatif, ont été poursuivis selon le mode opératoire indiqué ci après :

On agite, pendant 6 heures, 0 gr. 25 d'argile séchée à 100° et passant au tamis 190, avec 50 cmc. de solution de titre connu de chacune des substances mises en œuvre. Après filtration ou centrifugation, la quantité de matière restant en solution est déterminée, soit par colorimétrie dans le cas des matières colorantes, soit au moyen d'une technique appropriée pour les produits organiques, soit par dosage de la partie basique de la molécule dans le cas des sels, et on en déduit, par différence, celle fixée par gramme d'argile.

Les résultats obtenus dans ces conditions, sans présumer de la façon dont s'effectue l'adsorption pour les divers composés essayés, et exprimés en mgr. de produit retenu par gramme d'argile, en admettant une fixation totale de la molécule, sont rassemblés dans le tableau suivant :

La comparaison de ces résultats montre :

1° *Qu'il n'existe qu'un nombre relativement faible de produits susceptibles d'être fixés en quantité notable par les argiles, et, par là même, d'être employés comme moyen d'évaluation du pouvoir adsorbant de celles-ci ;*

2° *Que les alcaloïdes libres et les composés orga-*

Corps employés	Concentration initiale		Méthode de Dosage utilisée	Produit fixé par gr. d'argile C, en admettant une adsorption totale de la molécule		Produit fixé par gr. d'argile A, en admettant une adsorption totale de la molécule	
	en gr. par litre	en Millimolécules par litre		en mgr. Millimolécules	en mgr. Millimolécules		
<i>Sels minéraux et organiques :</i>							
Chlorure de baryum	2,084	10	Dosage gravimétrique	0,0	0,0	34,6	0,1663
Chlorure ferrique	1,622	5		0,0	0,0	62,8	0,1938
Sulfate de fer	1,520	10		0,0	0,0	30,0	0,1973
Sulfate d'aluminium	3,420	10	Dosage volumétrique de Häen et Löw	0,0	0,0	140,0	0,4093
Chlorure de cuivre	1,346	10		0,0	0,0	36,0	0,2674
Sulfate de cuivre	1,596	10		0,0	0,0	33,1	0,2073
Bichlorure de mercure	13,550	50	Dosage volum. Kolthoff et Keyzer (Ph. Weekblad, t. 57, p. 913, 1920)	0,0	0,0	0,0	0,0
Chlorhydrate neutre de quinine.	1,588	4	Dosage gravimétrique de la quinine après extraction étherée	0,0	0,0	55,1	0,1388
Sulfate neutre de quinine	1,688	4	—	0,0	0,0	66,4	0,1573
<i>Composés organiques :</i>							
Formol	3,000	100	Dos. volum. Bougault et Gros (J. de Ph. et ch., t. 26, p. 421, 1922)	0,0	0,0	0,0	0,0
Chloral	1,475	10	Dos. vol. du Codex mod. p. François (J. de Ph. et Ch., t. 16, p. 289, 1917)	0,0	0,0	0,0	0,0
Glucose	1,800	10	Dosage volumétrique au Fehling	0,0	0,0	0,0	0,0
Phénol	9,400	100	Dos. vol. de Koppeschaar mod. par Luce (J. de Ph. et Ch. t. 27, p. 483, 1923)	0,0	0,0	0,0	0,0
Urée	6,000	100	Dosage à l'Uréomètre	0,0	0,0	0,0	0,0
Antipyrine	1,880	10	Dos. vol. : Nouv. suppl. Codex, p. 61, 1926 (J. de Ph. et Ch., t. 15, p. 337, 1917)	0,0	0,0	0,0	0,0
Nicotine	1,620	10	Dos vol. : Bertrand et Javillier, B.S. Ph. t. XVI, p. 7, 1916	0,0	0,0	0,0	0,0
Caféine	1,940	10	Dosage gravimétrique après extraction chloroformique	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Matières colorantes acides :</i>							
Méthyl orange	1,000	3,038	Dosage colorimétrique	33,6	0,1027	66,7	0,2038
Rouge Congo	1,000	1,438		22,0	0,0316	34,0	0,0492
Ponceau cristallisé 6 R	1,000	1,999		0,0	0,0	0,0	0,0
Eosinate de potassium	1,000	1,444		0,0	0,0	0,0	0,0
Carmin d'Indigo	1,000	1,922		0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Matières colorantes basiques :</i>							
Fuchsine	1,000	2,963	—	68,4	0,2026	102,4	0,3031
Violet cristallisé	1,000	2,453		57,2	0,1403	74,0	0,1816
Vert malachite	1,000	1,082		107,2	0,1160	168,0	0,1818
Bleu de méthylène	1,000	2,677		80,4	0,2153	83,6	0,2238

niques appartenant à diverses fonctions, ne sont, pour ainsi dire, pas adsorbables ;

3° Que les sels minéraux facilement hydrolysables, les sels d'alcaloïdes, les matières colorantes basiques, peuvent être retenus en quantité notable ;

4° Que, pour les colorants acides, l'adsorption ne s'observe que dans certains cas, et dans des proportions nettement moindres que pour les matières colorantes basiques ;

5° Que le pouvoir adsorbant de l'argile impure A, riche en silicates de calcium et de magnésium, est, dans la plupart des cas, et surtout dans celui des sels minéraux, supérieur à celui de l'argile C, qui ne renferme que peu de dérivés alcalins et alcalino-terreux.

Ces faits acquis, nous ajouterons immédiatement qu'au cours des déterminaisons analytiques effectuées en vue de mettre en évidence les substances les plus particulièrement fixées, nous avons également dosé les différents anions (Cl , SO_4) restant en solution après agitation avec les argiles. Nous avons alors trouvé que les quantités existant dans les liqueurs initiales et finales étaient, aux erreurs d'expériences près, sensiblement les mêmes, sauf dans le cas du méthylorange et du rouge Congo, ce qui permet de conclure à une adsorption presque nulle du radical acide de la molécule des substances essayées.

Ces constatations nous ont fait supposer, ainsi que

cela avait déjà été signalé par divers auteurs pour quelques sels minéraux (chlorure de baryum, chlorure d'aluminium) qu'il pouvait s'agir, dans tous les cas, d'un phénomène d'ordre général, constitué par une adsorption sélective ou préférentielle, s'effectuant par échange entre les cathions appartenant aux argiles, et les éléments basiques des électrolytes adsorbés, ou matières jouant comme tels.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons repris les expériences précédentes, et examiné, d'une manière plus approfondie, le mécanisme de l'adsorption dans le cas du chlorure ferrique, du chlorhydrate de quinine, et de quelques matières colorantes, en nous attachant à doser les anions et les cathions existant réellement dans la solution après adsorption.

I. CHLORURE FERRIQUE. — Deux flacons renfermant 2 gr. d'argile A séchée à 100° et passée au tamis 190 sont agités avec 400 cmc. d'une solution de chlorure ferrique M/200, renfermant par conséquent 1 gr. 62 $\text{Cl} \cdot \text{Fe}^2$ par litre, l'un pendant une heure, l'autre durant six heures.

En fin d'opération, on constate que la liqueur est devenue fortement acide, et contient une quantité notable de chaux et des traces de magnésie. Nous y avons dosé le chlore total par le procédé de CHARPENTIER-WOLHARD modifié par DRECHSEL (1), l'oxyde ferrique, par pesée, la somme (chaux + magnésie)

1. DRECHSEL, *Journ. f. pr. ch.* (N. F.), t. 15, p. 191, 1877.

exprimée en OCa , à l'état de sulfate, après précipitation à l'état de carbonate, et l'acidité libre.

Pour évaluer la proportion d'acide chlorhydrique libre, on prélève un volume connu de la solution finale, et on détermine le nombre de cmc. (n) de liqueur de soude N/10 à utiliser, pour obtenir la neutralité en présence de phénol-phtaléine; l'alcali employé intervient pour saturer l'acidité libre, et précipiter, à l'état d'hydrate ferrique, le fer restant en solution. Cette teneur étant dosée par ailleurs, on calcule le volume de solution de soude N/10 correspondant (soit p cmc.) et, par différence, on a le nombre de cmc. de soude titrée équivalant à l'acidité libre de la prise d'essai, d'où :

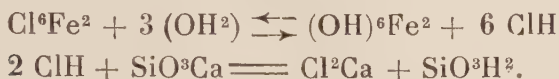
$$P (\text{ClH}) = (n-p) \times 0,00865$$

Les résultats analytiques obtenus, rapportés à 1 gr. d'argile A, sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU VI.

Durée de l'agitation	Cl dans 200 cm ³ de solution initiale en mgr.	O ³ Fe ² dans 200 m ³ de solution initiale en mgr.	O ³ Fe ² fixé par gr. d'argile en mgr.	O ³ Fe ² dans 200 cm ³ de solution finale en mgr.	(OCa + OMg) exprimés en OCa dans 200 cm ³ de solution finale en mgr.	Cl dans 200 cm ³ de solution finale en mgr.
1 h.	213,5	159	27	132	18	213
						13 à l'état de ClH 22,5 calculé en Cl²Ca 175,5 restant en Cl⁶Fe²
6 h.	213,5	159	34,5	124,5	22	213
						18 à l'état de ClH 28 calculé en Cl²Ca 166 restant en Cl²Fe²

La quantité de chlore dosée dans la solution finale, après agitation et filtration, est identique à celle de la liqueur initiale. Par contre, une certaine proportion de fer a été fixée par l'argile, à l'état d'hydrate ferrique, en même temps que l'acide chlorhydrique libéré est partiellement saturé par la chaux contenue dans l'argile à l'état de silicate. On est donc en présence d'une adsorption spéciale, activant l'hydrolyse du chlorure ferrique, et s'effectuant par voie d'échange, entre l'oxyde de fer et les bases de l'argile, selon les formules :



Dans le cas des autres échantillons d'argile essayés, qui ne renferment que de faibles quantités d'alcalino-terreux, cette adsorption d'échange, d'ordre sélectif, devient extrêmement faible, sinon nulle.

II. CHLORHYDRATE DE QUININE :



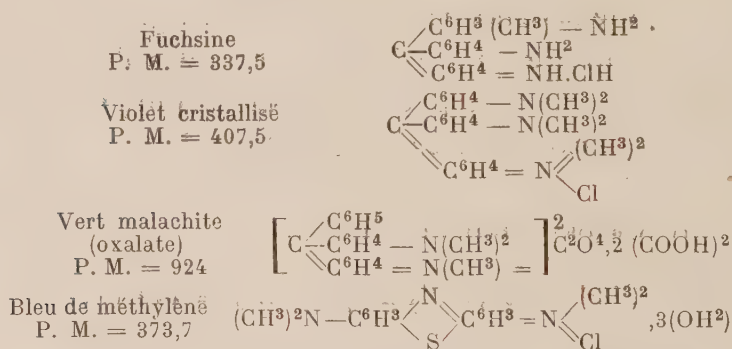
L'adsorption du chlorhydrate neutre de quinine par les argiles se comporte d'une façon analogue à celle décrite pour le chlorure ferrique. Elle est très nette dans le cas des matières argileuses riches en silicates alcalins et alcalino-terreux, et sensiblement nulle pour les silicates d'alumine relativement purs. Là encore, on est en présence d'une adsorption d'échange, la quinine se fixant sur l'argile, et, le

chlore restant en solution à l'état de combinaison salinè.

III. MATIÈRES COLORANTES. — Parmi les matières colorantes, nous avons choisi un certain nombre de produits bien définis appartenant :

- a) au groupe des colorants basiques,
- b) à celui des colorants acides.

a) *Colorants basiques*. — Les substances employées sont : la fuchsine, le violet cristallisé, le vert malachite, le bleu de méthylène. Ce sont des sels de bases organiques ayant les formules et les poids moléculaires suivants :



Nous avons plus spécialement étudié la fixation du bleu de méthylène et celle de la fuchsine.

1° Bleu de méthylène. — Le bleu de méthylène utilisé est un produit pur, titrant 9,50 % de chlore (Théorie = 9,52 %). Il a été employé en solution aqueuse à la concentration de 1 p. 1.000.

Nous avons constaté tout d'abord, qualitativement,

qu'en agitant, pendant 6 heures, 1 gr. d'argiles A et C avec 100 gr. de cette solution de matière colorante, on obtenait finalement une liqueur encore très légèrement teintée, dont la réaction était neutre à la phénolphthaléine. En outre, elle présentait un louche net par l'azotate d'argent en milieu azotique et aussi par l'oxalate d'ammonium, alors que l'eau distillée, agitée dans les mêmes conditions avec ces échantillons, et traitée de même, conduisait à des réactions négatives. Il y avait donc lieu de croire que le radical méthylthionine était fixé par l'argile, et que le chlore de la matière colorante restait en solution, à l'état de combinaison minérale (sel de calcium).

Pour établir nettement ce fait, nous avons effectué un essai comparable à celui décrit plus haut.

Trois grammes d'argiles correspondant aux échantillons A, C et E, ayant des teneurs décroissantes en calcium, sont agités avec 600 cmc. de solution de bleu de méthylène à 1/1,000. L'opération étant terminée, on sépare l'argile par filtration, et on précipite la base méthylthionine par addition d'une petite quantité de soude. Sur la solution finale, incolore, ainsi obtenue, on titre le chlore sur une prise d'essai de 100 cmc. par la méthode de CHARPENTIER-WOLHARD modifiée par DRECHSEL, avec toute la précision désirable, en utilisant une solution d'azotate d'argent N/100. Sur un autre prélèvement de 400 cmc., après concentration à un volume voisin de 50 cmc., on précipite la somme (chaux et magnésie) à l'état de carbonate, que l'on dose à l'état de sulfate.

On a résumé toutes les déterminations rapportées
à 1 gr. d'argile et 200 cmc. de solution de bleu de
méthylène à 1/1.000 dans le tableau VII.

TABLEAU VII.

Bleu de méthylène en mgr. dans 200 cm ³ de solution initiale.....	200 mgr.			
Cl total en mgr. dans 200 cm ³ de solution initiale.....	19 mgr.			
	<i>Argile A</i>			
	Agitation		<i>Argile C</i>	
	1/2 heure	6 heures	Agitation	6 heures
Décoloration pour 100	37,5 %	45,6 %	44,4 %	16,5 %
Poids de colorant fixé théoriquement d'après décoloration en mgr. par gr. d'argile	75 devant théoriquement renfermer 7,1 Cl	91 devant théoriquement renfermer 8,6 Cl	89 devant théoriquement renfermer 8,4 Cl	33 devant théoriquement renfermer 3,1 Cl
OCa en mgr. dans 200 cmc. de solution finale	5,3	6,5	Présence faible	Présence faible
Cl en mgr. dans 200 cmc. de solution finale	18,5 { 11,1 combiné au colorant 6,8 calculé à l'état de Cl ² Ca		18,2	18,2
	18,5 { 9,6 combiné au colorant 8,7 calculé en Cl ² Ca			

Les argiles provenant de ces expériences ont été lavées à l'eau distillée, puis séchées à l'étuve. Elles sont alors fortement colorées en bleu. Fondues avec de la soude, dans un creuset d'argent, elles se présentent à l'état de masses incolores qui, reprises par l'eau, acidifiées par l'acide azotique, et filtrées, donnent des solutions ne fournissant qu'un louche extrêmement faible après addition d'azotate d'argent. La même opération, effectuée sur une quantité

d'argile additionnée d'une proportion de bleu de méthylène analogue à celle retenue dans l'essai le moins favorable, conduit à une liqueur finale précipitant nettement par l'azotate d'argent.

On peut donc affirmer que, dans le cas du bleu de méthylène, il y a adsorption sélective par les argiles de la base tétraméthylthionine, le chlore de la matière colorante restant en solution, sous forme de sels alcalins et alcalino-terreux.

2° Fuchsine. — La fuchsine employée est un chlorhydrate de rosaniline pur, renfermant 10,60 % de chlore (théorie = 10,53 %). Des essais identiques à ceux décrits dans le cas du bleu de méthylène ont été faits avec cette autre matière colorante basique. Les résultats analytiques obtenus, que nous ne donnons pas ci-après, pour éviter des redites inutiles, ont abouti aux mêmes conclusions : la pararosaniline est fixée par les argiles, et le chlore reste en solution à l'état de combinaison minérale.

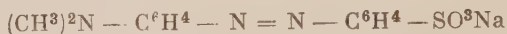
D'autres déterminations qualitatives, poursuivies sur le violet cristallisé, le vert malachite (autres substances rentrant dans le groupe des colorants basiques, ont permis de constater que le phénomène observé et étudié en détail, dans le cas du bleu de méthylène, pouvait être considéré comme général.

b) *Colorants acides*. — Parmi ces dérivés, nous avons essayé trois produits appartenant à la catégorie des azoïques : le méthylorange Poirier III, le rouge Congo, le ponceau cristallisé 6 R, un au

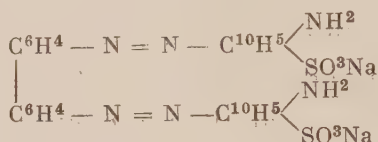
groupe des phtaléines : l'éosinate de potassium et, le dernier, à la série de l'indol : le carmin d'indigo.

Les formules et les poids moléculaires de ces différents composés sont donnés ci-après :

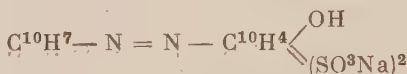
Méthylorange
P. M. = 327



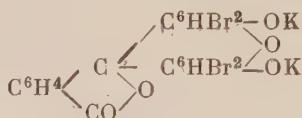
Rouge Congo
P. M. = 696



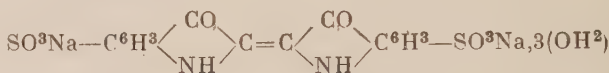
Ponceau cristallisé 6 R
P. M. = 502



Eosinate de potassium
P. M. = 724



Carmin d'indigo
P. M. = 520



Ainsi que nous l'avons déjà dit plus haut, il n'y a pas d'adsorption par les argiles de l'éosinate de potassium et du carmin d'indigo. Dans le groupe des substances se rattachant aux azoïques, alors que le ponceau cristallisé n'est nullement fixé, le méthylorange et le rouge Congo sont nettement retenus par ces matières minérales naturelles, bien que d'une façon moins marquée.

On constate ici que les argiles, agitées avec des solutions aqueuses à 1 ‰ de méthylorange et de rouge Congo, et lavées, après fusion alcaline, une proportion de sulfate correspondant à la majeure partie du soufre contenu dans la quantité de matière

colorante adsorbée par l'argile, vraisemblablement sous forme de dérivé calcaïque.

Il apparaît bien que les divergences constatées puissent être attribuées à la présence, dans la molécule de ces azoïques, de groupements secondaires différents : fonction hydroxyle jouant le rôle d'acide dans le cas du Ponceau, fonction amine pour le méthylorange et le rouge Congo intervenant comme élément basique.

Les observations faites ci-dessus établissent nettement que les sels minéraux, les sels d'alcaloïdes et les matières colorantes basiques étudiés sont adsorbés sélectivement, la partie basique de la molécule étant pour ainsi dire seule fixée par l'argile, et ce, d'autant plus intensément, en dehors de tout autre facteur, que la substance argileuse est plus riche en silicates alcalino-terreux. Pour les sels, cette adsorption peut s'effectuer, dans certains cas, avec formation d'acide libre dans la solution finale.

Enfin, nous examinerons rapidement la valeur respective du pouvoir adsorbant des fractions (légères et lourdes) séparées par lévigation des substances argileuses, ainsi qu'il a été dit antérieurement (p. 28).

Les parties les plus denses étant constituées essentiellement par un sable à teneur élevée en silice, il en résulte que les portions les plus légères sont enrichies en silicate d'alumine proprement dit.

Nous avons déterminé, vis-à-vis du bleu de méthylène, le pouvoir adsorbant des fractions ainsi

isolées dans le cas des argiles A et C qui donnent respectivement 30 et 15 % de sable. Les résultats obtenus sont rassemblés ci-après

TABLEAU VIII.

0 gr. 25 des différents produits séchés à 100° et de même degré de division sont agités avec 50 cmc. de solution de bleu de méthylène à 1/1.000.

Echantillons	Durée de l'agitation	Bleu de méthylène fixé en mgr. par gr.		
		Argile initiale	Argile purifiée	Sable isolé
A	1 h.	75,0	99,8	18
	2 h.	85,2	102,0	21
	4 h.	89,0	105,4	21
	6 h.	91,2	112,0	—
	8 h.	91,2	112,0	—
C	1 h.	72,8	82,0	27
	2 h.	84,4	90,8	30
	4 h.	87,2	93,6	33
	6 h.	88,9	95,8	37
	8 h.	88,9	95,8	37

Les chiffres donnés ci-dessus permettent de constater que la partie sableuse des argiles a un pouvoir adsorbant nettement moins élevé que la fraction riche en silicate d'alumine, ce qui peut s'expliquer par le fait, qu'en dehors d'une composition chimique différente, elle ne renferme pas de particules colloïdales. L'élimination de cette impureté intervient donc pour augmenter sensiblement leur activité, fait d'ordre général, ainsi que nous le verrons dans la suite.

Ici encore, l'adsorption, à partir du sable séparé par lévigation, est d'ordre sélectif, et s'effectue

d'une façon comparable à celle décrite antérieurement.

B. — Adsorption des vapeurs de liquides facilement volatils.

L'étude de l'adsorption des vapeurs, dans des atmosphères plus ou moins diluées, a été effectuée sur les matières argileuses préalablement granulées, en suivant le procédé indiqué ci après :

La substance passant au tamis 190 est délayée au mortier, de façon à former une pâte, puis essorée au büchner. La masse humide, après dessiccation à 100°, donne un gâteau solide présentant une assez grande résistance mécanique. Cette masse est concassée, puis tamisée, pour produire un granulé traversant le tamis 20 (20 mailles au pouce) et restant sur le tamis 30 (30 mailles au pouce).

Principe de l'opération. — Dans une petite ampoule tarée, d'une capacité de 3 cmc. 5, servant d'absorbent, on introduit un poids d'argile granulée égal à 3 gr., et on fait passer, sur cette prise d'essai, un courant lent d'air sec chargé de vapeurs par barbotage au sein d'un petit ballon de 60 cmc. renfermant le liquide volatil à expérimenter. Le débit gazeux horaire, réglé à un litre, permet d'obtenir une atmosphère sensiblement saturée de vapeurs à la température de 20°. L'opération est poursuivie jusqu'à ce que l'échantillon soit à poids constant.

L'augmentation du poids de l'absorbeur correspond à la quantité de vapeurs retenue à saturation par l'argile mise en œuvre. Les résultats sont ensuite rapportés à 1 gr. de matière.

Description de l'appareil. — L'appareil se compose des éléments suivants, reliés en série dans l'ordre indiqué ci après :

1^o Un flacon de 125 cmc. contenant de l'huile de vaseline, servant de compte-bulles et indicateur de débit ;

2^o Un laveur renfermant une solution de potasse à 20 %, et une colonne de Gay Lussac de 250 cmc. remplie de potasse fondue, destinés à fixer le gaz carbonique de l'air ;

3^o Un sécheur à acide sulfurique surmonté d'un récipient contenant de la ponce sulfurique ;

4^o Un petit ballon à long col, de 60 cmc. de capacité, rempli à moitié du liquide volatil à étudier, au fond duquel aboutit le tube d'arrivée du courant d'air sec qui, par barbotage, se sature de vapeur. L'atmosphère ainsi réalisée sort du barboteur par un tube latéral, deux fois coudé à angle droit, et soudé à la partie supérieure du col ; elle traverse un tube mélangeur rempli de petites billes de verre, et se rend vers l'absorbeur ;

5^o Un absorbeur, constitué par un tube en U à branches de diamètres inégaux, la plus petite de 7 mm. en relation avec la canalisation adductrice de l'atmosphère, la plus large ayant la forme d'une

ampoule, de 16 mm. de largeur et de 35 mm. de hauteur. Cette dernière est remplie avec l'argile granulée, qui est supportée à la base par une spirale de verre, et traversée de bas en haut par le courant gazeux;

6° Un récipient de 20 litres, relié à l'absorbeur et tubulé à la partie inférieure. Ce flacon, rempli d'eau, permet, par un écoulement convenablement réglé de ce liquide, la circulation d'un débit gazeux régulier.

Nous ajouterons que, pour réaliser des concentrations constantes en vapeurs dans les atmosphères le ballon générateur et l'absorbeur sont placés dans un thermostat maintenu à 20°.

Résultats obtenus. — Les essais effectués ont porté sur les argiles A et C (granulées 20-30 et séchées à 100°) au sein d'atmosphères de vapeurs de benzène, de chloroforme et de tétrachlorure de carbone voisines de leur saturation dans l'air vers 20°.

Les densités apparentes des matières argileuses sont les suivantes :

Echantillon A.....	1,11
Echantillon A (sans sable) :.....	1,05
Echantillon C	1,21

Dans le tableau IX, nous avons consigné l'adsorption observée à saturation par gramme d'argiles A et C séchées à 100°, et exprimée en milligrammes d'une part, et en milli-molécules d'autre part.

TABLEAU IX.

Benzène. — Concentration en vapeurs de benzène par litre d'air : 0 gr. 356.

PRODUIT FIXÉ PAR GRAMME D'ARGILE

Durée de l'adsorption	A		A sans sable		C	
	en mgr.	en millimolécules	en mgr.	en millimolécules	en mgr.	en millimolécules
1 h.	70,5	0,903	93,0	1,200	60,7	0,778
2 h.	87,0	1,115	108,6	1,329	84,7	1,086
4 h.	105,0	1,346	126,4	1,620	99,1	1,270
6 h.	113,6	1,456	135,3	1,730	103,2	1,320
8 h.	113,8	1,456	135,8	1,732	103,2	1,320

Chloroforme. — Concentration en vapeurs de chloroforme par litre d'air : 1 gr. 065.

PRODUIT FIXÉ PAR GRAMME D'ARGILE

Durée de l'adsorption	A		A (sans sable)		C	
	en mgr.	en millimolécules	en mgr.	en millimolécules	en mgr.	en millimolécules
1 h.	110,3	0,923	143,8	1,203	98,7	0,826
2 h.	125,4	1,049	165,2	1,382	115,8	0,970
4 h.	136,4	1,142	177,2	1,485	128,2	1,073
6 h.	140,8	1,178	182,8	1,531	132,0	1,104
8 h.	141,3	1,180	183,4	1,533	132,0	1,105

Tétrachlorure de carbone. — Concentration en vapeurs de tétrachlorure de carbone par litre d'air : 0 gr. 772.

PRODUIT FIXÉ PAR GRAMME D'ARGILE

Durée de l'adsorption	A		C	
	en mgr.	en millimolécules	en mgr.	en millimolécules
1 h.	184,2	1,196	111,2	0,722
2 h.	210,0	1,363	125,9	0,811
4 h.	222,6	1,447	136,7	1,011
6 h.	222,8	1,450	137,5	1,024
8 h.	223,0	1,450	138,0	1,024

La benzène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone sont donc adsorbés en proportions notables par les argiles essayées. On remarque, en outre, que, pour obtenir la saturation, il est nécessaire de poursuivre le passage du courant gazeux pendant six heures, fait analogue à ce qui a été trouvé pour l'adsorption des corps en solution. L'argile A, la plus riche en particules colloïdales, est, ici encore, celle qui a le pouvoir adsorbant le plus élevé.

Contrairement à ce qui a été observé pour les solutions, l'adsorption des vapeurs par les argiles est un phénomène d'adsorption vraie, comparable à celle des charbons actifs.

CHAPITRE IV

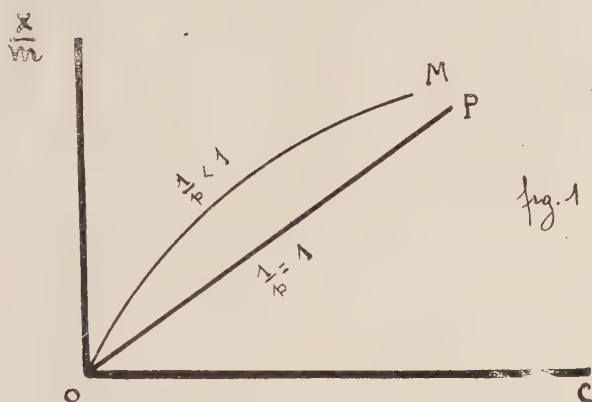
RELATIONS EXISTANT ENTRE LE POUVOIR ADSORBANT DES ARGILES ET LA RÈGLE DE FREUNDLICH.

Les déterminations précédentes nous ont fait connaître les conditions optima de l'adsorption par des substances argileuses, en ce qui concerne leur état de division et la nature des corps les plus facilement adsorbés qui, tous, appartiennent au groupe des matières colorantes basiques. Elles nous ont permis également de démontrer que le caractère spécial de l'adsorption par ces matières naturelles, observé déjà pour quelques sels en solution, devait être généralisé et considéré comme conduisant à une fixation sélective par l'argile du cation ou du radical basique de la molécule du composé dissous, l'anion libéré restant dans la liqueur, partiellement ou totalement combiné, selon les cas, aux éléments basiques de substance adsorbante.

Dans ce chapitre, nous nous sommes attaché plus spécialement à vérifier si l'adsorption des cations par les substances argileuses était régie par la règle de FREUNDLICH.

Sans entrer dans des détails sur le mécanisme de l'adsorption proprement dite, rappelons comment on peut représenter ce phénomène. Nous avons vu, dans notre introduction, que FREUNDLICH, le premier, a donné une formule simple traduisant la loi qui régit l'adsorption. Cette relation est la suivante :

$$(1) \frac{x}{m} = \beta \cdot C^{\frac{1}{p}}.$$



dans laquelle :

x est la quantité de corps dissous adsorbé ;

m est la quantité de substance adsorbante mise en œuvre ;

C est la concentration finale dans le dissolvant ;

β et $\frac{1}{p}$ sont des constantes dépendant des substances adsorbante et adsorbée.

La courbe représentative de cette fonction est tracée en portant en abscisses les concentrations

finales dans le dissolvant, et en ordonnées les quantités de substance adsorbée par unité de masse du corps adsorbant (fig. 1).

Lorsque la constante $\frac{1}{p}$ est inférieure à 1, on obtient une ligne tournant sa concavité vers le bas, caractéristique d'un phénomène d'adsorption ; dans le cas où $\frac{1}{p}$ deviendrait égal à 1, on aurait une droite, puisque la formule de FREUNDLICH serait une relation linéaire, et on se trouverait alors ramené au phénomène de la dissolution. Mais on peut encore représenter la règle de FREUNDLICH par une droite (fig. 2), en considérant l'expression logarithmique (2) de la formule donnée plus haut (1) :

$$\log \frac{x}{m} = \log \beta + \frac{1}{p} \log C.$$

qui est de la forme :

$$Z = ay + b.$$

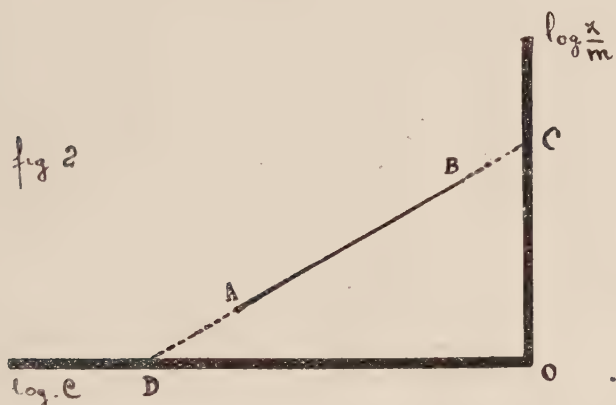
On peut alors calculer les deux constantes β et $\frac{1}{p}$.

Le coefficient angulaire de la droite AB mesuré par $\frac{OC}{OD}$ donne la valeur de $\frac{1}{p}$ et on a, d'autre part, $OC = \log \beta$.

Quand la courbe logarithmique n'est pas rigoureusement une droite, FREUNDLICH évalue les constantes de la façon suivante : les points trouvés expérimentalement sont réunis par des portions de

droites, et on calcule le coefficient angulaire de chacune d'elles ; on obtient ainsi la valeur moyenne de l'angle donnant la direction de la courbe d'adsorption, qui est ensuite tracée à une distance moyenne des points primitifs.

Ces faits indispensables étant rappelés, nous



avons cherché à déterminer l'isotherme d'adsorption de différentes matières argileuses envers :

1^o Les matières colorantes en solution, le bleu de méthylène ayant été choisi comme type, en raison, d'une part, de l'état de pureté dans lequel on le trouve dans le commerce et, d'autre part, du pouvoir adsorbant généralement élevé des argiles vis-à-vis de ce dérivé ;

2^o Le chlorure ferrique en solution ;

3^o Les atmosphères de vapeurs de benzine.

**a) Adsorption du bleu de méthylène
en solution.**

D'une façon générale, le mode opératoire qui a servi, dans ces essais, est le suivant :

50 cmc. de solutions de concentrations variables sont agités pendant six heures (temps suffisant pour obtenir l'équilibre) avec 0 gr. 25, soit des différents échantillons d'argiles naturelles, soit des argiles purifiées par lévigation, soit encore, des parties sableuses séparées dans cette opération, séchées à 100° et passées au tamis 190. L'adsorption étant terminée, les concentrations finales en bleu de méthylène des solutions restantes, après séparation de l'argile par centrifugation, sont évaluées par colorimétrie. Connaissant les teneurs initiales des liqueurs, il est facile de calculer, par différence, la quantité de base, tétraméthylthionine, correspondant au bleu de méthylène disparu, et fixée par l'argile, ainsi que cela a été établi dans le chapitre précédent.

Les concentrations finales C trouvées dans ces déterminations sont exprimées en millimolécules par litre, et les quantités $\frac{x}{m}$ de bleu de méthylène disparu et retenu à l'état de base en milligrammes et millimolécules par gramme d'argile. De là, on déduit les logarithmes de C et $\frac{x}{m}$ (en millimolécules)

nécessaires à l'établissement des courbes d'adsorption de la base tétraméthylthionine par les argiles.

L'ensemble de ces résultats est donné dans le tableau X.

Les graphiques, établis d'après les chiffres obtenus ci-après, montrent que les diagrammes logarithmiques d'adsorption de la base tétraméthylthionine sont représentés, pour toutes les argiles, par des droites, lorsque les concentrations initiales des solutions de bleu de méthylène ne dépassent pas 2 gr. par litre, et le phénomène est régi par la règle de FREUNDLICH. Au-dessus de cette teneur, on est très voisin de la saturation de la matière argileuse au sein des solutions employées ; de ce fait, il y a une limite à l'adsorption, et les quantités fixées par gramme d'argile ne varient plus sensiblement en fonction des concentrations.

L'examen des courbes met en évidence que l'argile A, la plus riche en particules colloïdales et en éléments alcalino-terreux, a un pouvoir adsorbant plus élevé que les autres échantillons, surtout dans les liqueurs ayant un faible titre en bleu de méthylène.

L'ordre de classement des argiles, par rapport au bleu de méthylène, est analogue à celui donné antérieurement (page 27) pour la détermination de la richesse en particules colloïdales, à savoir :

Ech. A — Ech. C — Ech. B — Ech. D — Ech. E.

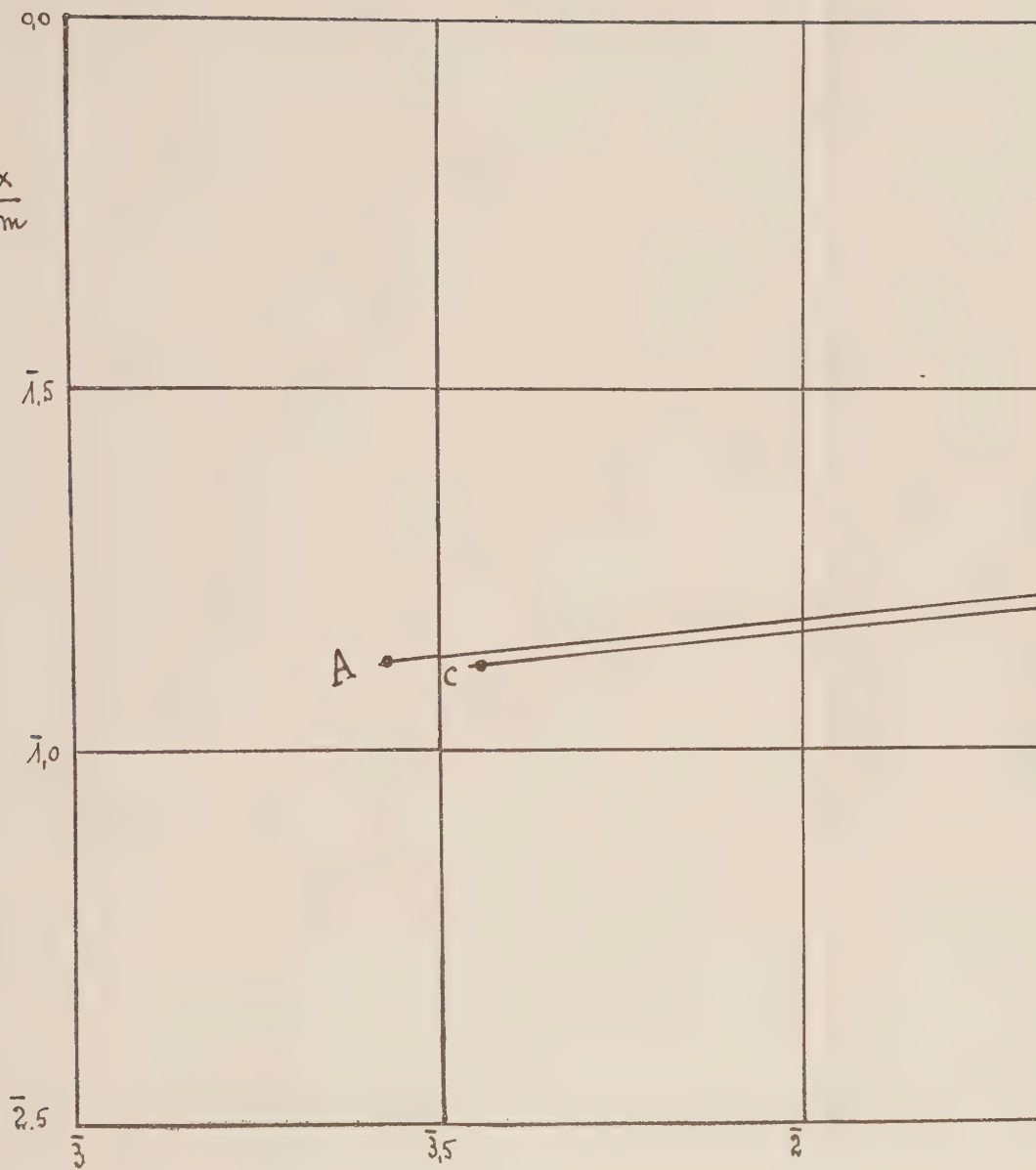
Enfin, les poids de matière colorante fixée par

TABLEAU X.
ADSORPTION DU BLEU DE MÉTHYLENE

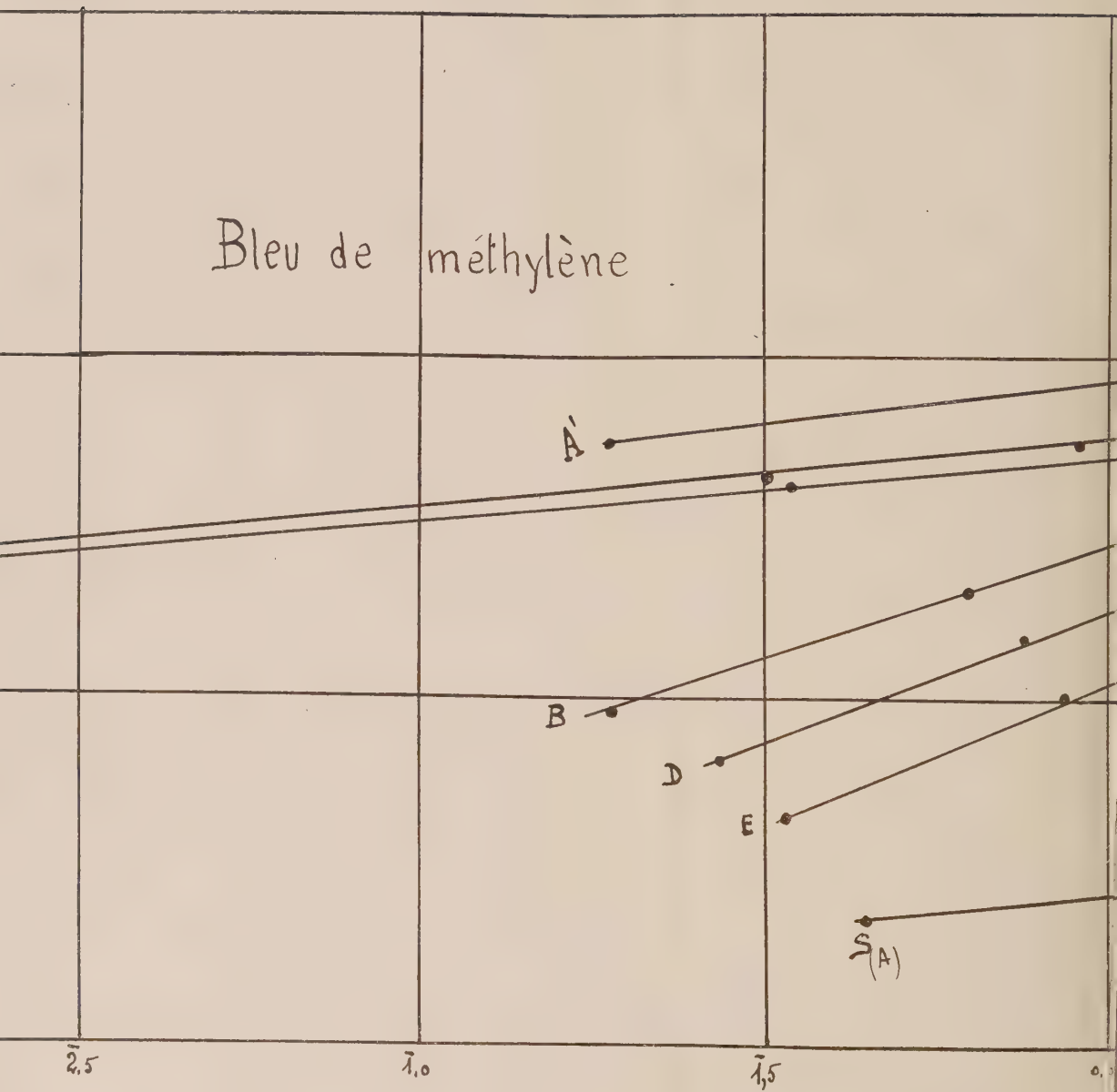
		Concentrations initiales de la solution par litre		Concentrations finales C	log. de C	$\frac{x}{m}$ enmgr. de base (méthylthionine) par gr. d'argile	$\frac{x}{m}$ en milli- molécules par gr. d'argile	$\log. \frac{x}{m}$ en milli- molécules	Constantes	
Echantillons	en gr.	en milli- molécules	en milli- molécules par litre	en milli- molécules par litre	en milli- molécules				β	$\frac{1}{p}$
A Argile telle quelle	0,25	0,6693	0,00267	3,4265	45,0	0,1333	1,1248	0,232	0,095	
	0,50	1,3386	0,3186	1,5033	68,7	0,2040	1,3096			
	0,75	2,0080	0,8805	1,9447	76,2	0,2255	1,3532			
	1,00	2,6773	1,4859	0,1717	80,5	0,2383	1,3771			
	2,00	5,3546	3,9946	0,6014	92,0	0,2720	1,4346			
	2,50	6,6932	5,1984	0,7158	101,1	0,2990	1,4757			
A' Argile purifiée par lévigation	3,00	8,0320	6,4500	0,8095	106,7	0,3164	1,4999	0,288	0,125	
	5,00	13,3866	11,7904	1,0697	108,4	0,3192	1,5040			
	0,50	1,3386	0,1858	1,2690	77,9	0,2306	1,3628			
	1,00	2,6773	1,1807	0,07188	101,3	0,2993	1,4761			
	2,00	5,3546	3,7269	0,57124	109,4	0,3255	1,5126			
S (A) Sable séparé par lévigation de l'argile à	3,00	8,0320	6,1900	0,7916	124,8	0,3684	1,5663	0,052	0,110	
	5,00	13,3866	11,4591	1,0588	126,6	0,3855	1,5860			
	0,25	0,6693	0,4315	1,6349	16,0	0,0476	2,6776			
	0,50	1,3386	1,0795	0,0298	17,5	0,0518	2,7143			
	1,00	2,6773	2,3909	0,3784	19,3	0,0573	2,7582	0,0607		
	2,00	5,3546	5,0511	0,7034	20,5		2,7852			

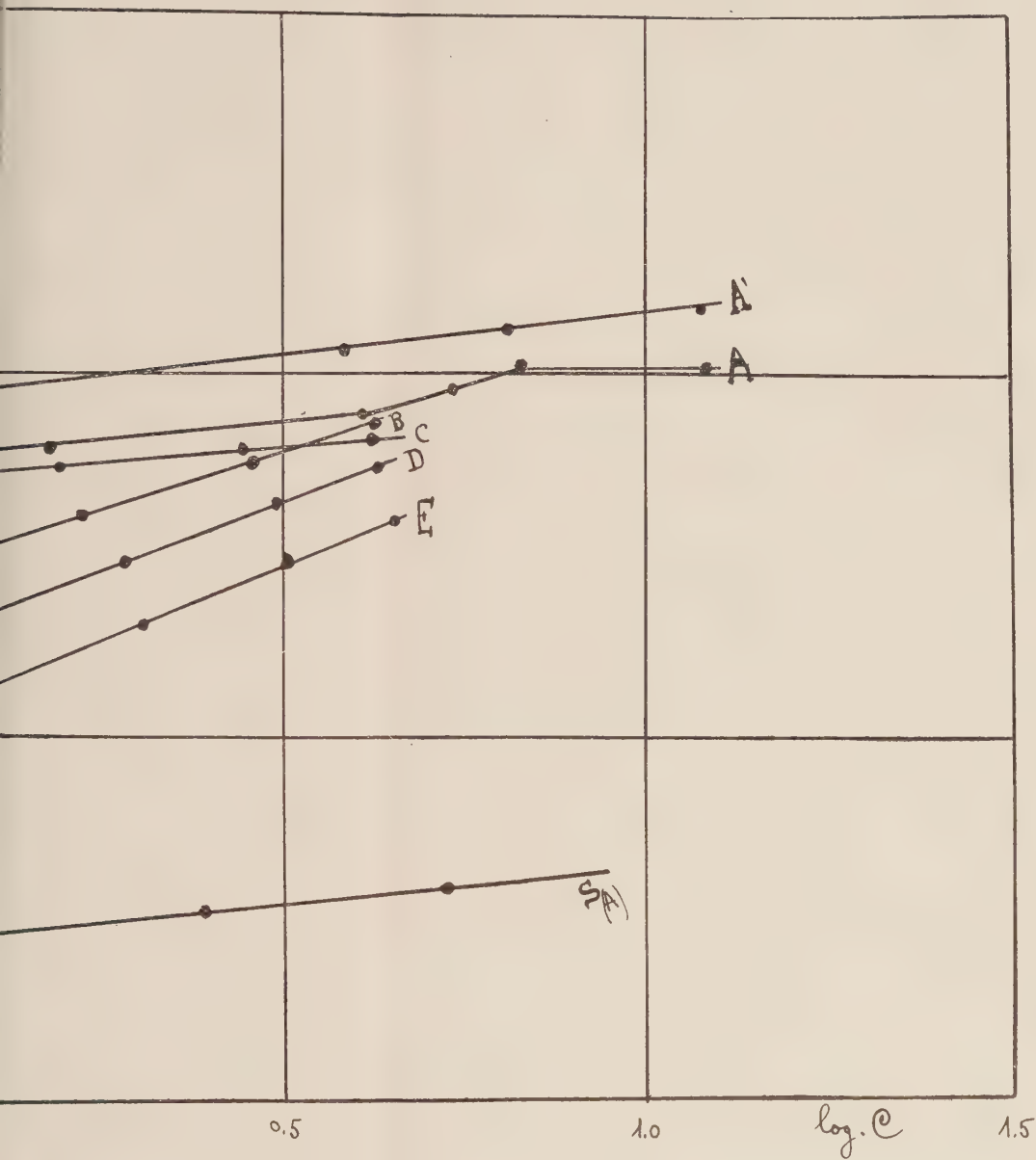
Quantité d'argile mise en œuvre séchée à 100° et passée au tamis 190 0 gr. 25
Volume de solution employé 50 cmc.

$\log. \frac{x}{m}$



Bleu de méthylène





Echantillons	Concentrations initiales de la solution par litre		Concentrations finales C en milli- molécules par litre	log. de C en milli- molécules	$\frac{x}{m}$ en mgr. de base (méthylthionine, par gr. d'argile	$\frac{x}{m}$ en milli- molécules par gr. d'argile	$\log \frac{x}{m}$ en milli- molécules	Constantes	
	en gr.	en milli- molécules						β	$\frac{1}{p}$
B	0,25	0,6693	0,1947	1,2894	32,7	0,0950	2,9777	0,168	0,34
	0,50	1,3386	0,6083	1,7841	49,3	0,1460	1,4643		
	1,00	2,6773	1,6412	0,2154	70,4	0,2044	1,3098		
	1,50	4,0160	2,8166	0,4496	81,2	0,2398	1,3798		
	2,00	5,3546	4,0429	0,6066	89,5	0,2624	1,4189		
C	0,25	0,6693	0,0035	3,5465	44,8	0,4331	1,4242	0,224	0,105
	0,50	1,3386	0,3432	1,5355	67,3	0,1991	1,2990		
	1,00	2,6773	1,5421	0,1880	76,7	0,2250	1,3522		
	1,50	4,0160	2,7309	0,4361	86,8	0,2550	1,4065		
	2,00	5,3546	3,9957	0,6015	92,0	0,2718	1,4342		
D	0,25	0,6693	0,2677	1,4276	27,1	0,0803	2,9047	0,435	0,39
	0,50	1,3386	0,7255	1,8606	41,6	0,1226	1,0885		
	1,00	2,6773	1,8447	0,2657	53,8	0,1665	1,2214		
	1,50	4,0160	2,9748	0,4733	70,3	0,2082	1,3185		
	2,00	5,3546	4,2570	0,6291	74,2	0,2495	1,3414		
E	0,25	0,6693	0,3346	1,5245	22,6	0,0670	2,8260	0,105	0,42
	0,50	1,3386	0,8400	1,9243	33,4	0,0997	2,9987		
	1,00	2,6773	1,9828	0,2971	46,9	0,1389	1,4399		
	1,50	4,0160	3,1132	0,4932	61,0	0,1806	1,2567		
	2,00	5,3546	4,3908	0,6424	65,1	0,1928	1,2851		

Les caractères gras représentent des caractéristiques négatives.

gramme d'argile semblent pouvoir permettre, dans une certaine mesure, de juger de la valeur des échantillons examinés au point de vue de la plasticité, à la condition toutefois de ne retenir que les chiffres trouvés en effectuant les déterminations du pouvoir adsorbant dans les conditions décrit plus haut, et en ayant soin d'utiliser seulement des solutions de bleu de méthylène relativement diluées et de l'ordre de 0 gr. 25 par litre.

Nous ajouterons qu'une évaluation pratique du pouvoir adsorbant des argiles serait représentée d'une façon beaucoup plus aisée, en utilisant une technique analogue à celle préconisée par SURUN (1) pour les charbons activés, et consistant dans la détermination de la quantité de matière argileuse nécessaire pour obtenir une adsorption sensiblement totale du bleu de méthylène en solution.

Le mode opératoire adopté dans ces essais est le suivant :

50 cmc. de solution de bleu de méthylène à 0,25 pour 1.000 sont agités pendant 6 heures dans une série de flacons avec des poids croissants d'argile passée au tamis 190 et séchée à 100°, jusqu'à ce que l'on obtienne, après filtration, un liquide incolore.

Les quantités, en grammes, d'argile employées pour obtenir ce résultat sont indiquées ci-après :

1. P. SURUN, Thèse Doctorat Univ. (Fac. Pharm. Paris), 1926.

Echantillons	Poids utilisé gr.
A	0,30
A'	0,20
B	0,60
C	0,40
D	2,20
E	2,35

Ce procédé de détermination d'adsorption totale, d'ordre essentiellement pratique, a l'avantage de chiffrer le pouvoir adsorbant d'une argile relativement à une autre choisie comme unité, et de permettre une mesure de la plasticité. C'est ainsi qu'en prenant, par exemple, comme type l'échantillon E, et en désignant par 1 son pouvoir d'adsorption totale, la valeur comparative des échantillons examinés sera donnée par le rapport entre la quantité d'argile E utilisée et celle qu'il est nécessaire d'employer pour obtenir le même résultat avec les différents produits essayés.

Les chiffres trouvés sont rassemblés ci-dessous :

Echantillons	Valeur comparative par rapport à E
A	7,8
A'	11,7
B	3,9
C	5,9
D	1,06
E	1

Ce procédé d'évaluation, d'une grande simplicité, nous apparaît comme présentant un réel intérêt, en raison du fait qu'il semble donner une mesure de la

plasticité et du degré colloïdal des échantillons d'argile étudiés.

**b) Adsorption du chlorure ferrique
en solution.**

Ainsi que nous l'avons établi dans le chapitre précédent, les argiles constituées presque uniquement par des silicates d'alumine ne présentent qu'un pouvoir adsorbant extrêmement faible vis-à-vis des sels minéraux et organiques. Seul, pour les échantillons étudiés, le produit A, contenant une proportion assez élevée de dérivés alcalins et alcalino-terreux, fixe ces composés, et, comme dans le cas du bleu de méthylène, il s'agit d'une adsorption sélective, la partie basique de la molécule du sel étant retenue par l'argile, tandis que l'anion reste en solution, à l'état de combinaison partielle ou totale avec les éléments alcalino-terreux provenant de la substance argileuse.

L'électrolyte, qui nous a servi à compléter notre étude sur cette adsorption d'échange, est le chlorure ferrique qui est apparu comme l'un des dérivés les plus particulièrement fixés.

Pour déterminer l'isotherme d'adsorption de l'hydroxyde ferrique, nous avons opéré comme précédemment :

50 cmc. de solution de chlorure ferrique, Cl^{Fe^2} , répondant aux concentrations M/200, M/150, M/100, M/50, ont été agités pendant six heures (temps suffi-

sant pour atteindre l'équilibre) avec 0 gr. 25 d'argile A préalablement séchée à 100° et à 300° jusqu'à poids constant.

Après filtration, les concentrations finales en fer des solutions ont été évaluées par pesée, à l'état d'oxyde ferrique O^2Fe^3 , ce qui a permis de calculer le poids d'oxyde ferrique fixé par gramme d'argile. Les déterminations faites ont conduit aux résultats rassemblés dans le tableau XI, qui contient toutes les données nécessaires à l'établissement des graphiques d'adsorption.

Les courbes représentatives du phénomène étudié sont des droites, et permettent de conclure que l'adsorption sélective du cation du chlorure ferrique s'effectue bien selon la règle de FREUNDLICH.

On constate, par ailleurs, que l'argile A, calcinée à poids constant à 300°, a un pouvoir adsorbant nettement plus élevé que celui de la même argile simplement séchée à 100°.

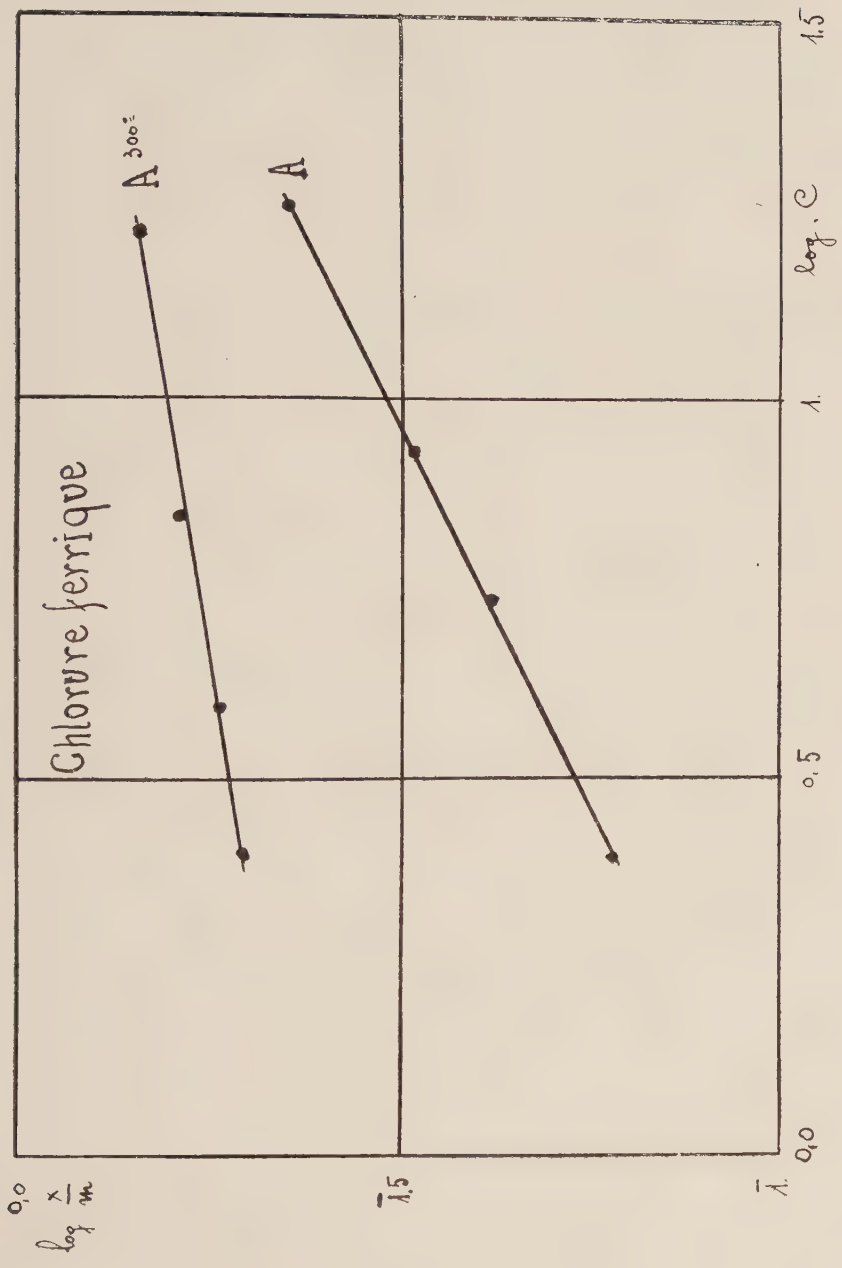
c) Adsorption des vapeurs de benzène.

L'étude de l'adsorption des vapeurs de benzène, à la température de 20°, a été effectuée sur les argiles A et C granulées 20/30, ainsi qu'il a été dit plus haut (page 61), séchées préalablement à 100° et à 300°.

Les expériences ont été poursuivies en utilisant un appareillage analogue à celui décrit antérieurement (p. 60) permettant d'obtenir la saturation des

TABLEAU XI.
ADSORPTION DU CHLORURE FERRIQUE

Echantillons	Concentrations initiales de la solution par litre		Concentrations finales C en milli-molécules par litre	log. de C en milli-molécules	$\frac{x}{m}$ en mgr. de base (oxyde ferrique) par gr. d'argile	$\frac{x}{m}$ en milli-molécules par gr.	$\log. \frac{x}{m}$ en milli-molécules	Constantes	
	en gr.	en milli-molécules						β	$\frac{1}{p}$
Argile A séchée à 100°	1,62	5,00	4,0562	0,6084	31,0	0,4938	1,2871	0,087	0,58
	2,46	6,66	5,5126	0,7414	40,0	0,2344	1,3698		
	3,24	10,00	8,4625	0,9274	51,0	0,3077	1,4881		
	6,48	20,00	17,8250	1,2509	69,8	0,4366	1,6404		
Argile A calcinée à 300°	1,62	5,00	2,4600	0,3909	82,0	0,5125	1,7096	0,442	0,163
	2,46	6,66	3,8912	0,5899	88,6	0,5538	1,7433		
	3,24	10,00	6,8905	0,8383	99,6	0,6220	1,7940		
	6,48	20,00	16,5930	1,2198	109,0	0,6813	1,8343		



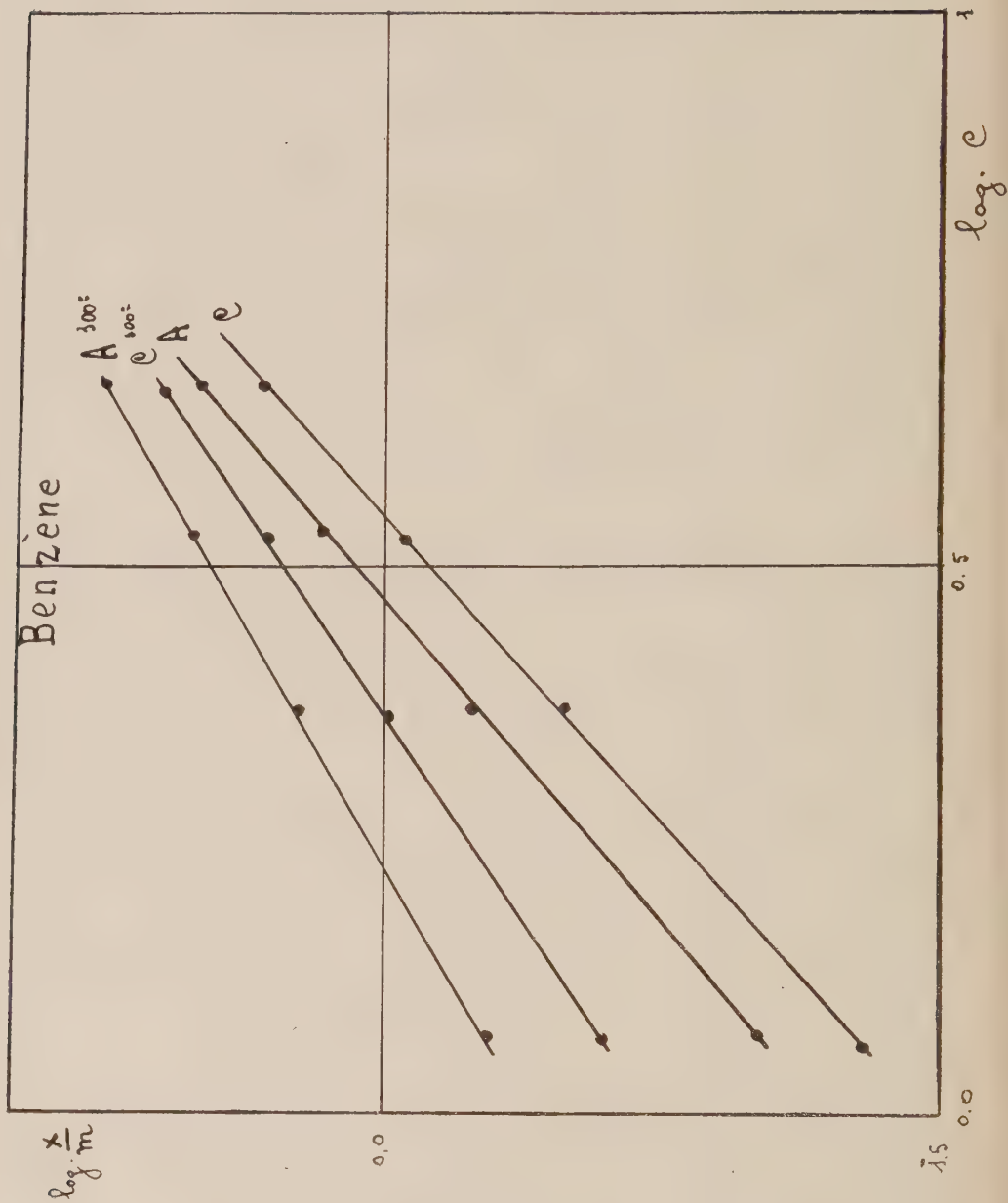
argiles essayées au sein d'atmosphères de vapeur de benzène à diverses concentrations, et maintenues constantes pendant toute la durée d'un même essai. La réalisation de ces atmosphères s'effectue aisément en ayant soin d'entraîner des vapeurs de benzène par barbotage dans ce liquide, à l'aide d'un courant d'air sec suffisamment lent et convenablement réglé. Le mélange initial des vapeurs peut lui-même être dilué d'une façon connue en faisant arriver, par une tubulure latérale, un courant d'air sec d'un débit donné. L'atmosphère est homogénéisée par passage dans un mélangeur rempli de petites billes de verre, et dirigé sur l'argile granulée, placée dans l'absorbeur maintenu à 20°, jusqu'à cessation d'augmentation de poids (6 heures environ). Le débit gazeux a été, dans tous les cas, de 1 litre à l'heure. Les concentrations en vapeurs de benzène des atmosphères obtenues ont été respectivement voisines de 0 gr. 092, 0 gr. 18, 0 gr. 26, 0 gr. 35 par litre.

L'adsorption par les argiles ayant été poursuivie jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint dans tous les essais, il en résulte que les concentrations finales sont les mêmes que les concentrations initiales. L'augmentation de poids de l'argile, dans chacune des expériences, permet de déduire la quantité de benzène fixée par gramme d'adsorbant pour les diverses concentrations.

Les résultats obtenus, rapportés en millimolécules par gramme d'argile et par litre d'air, per-

TABLEAU XII.
ADSORPTION A LA TEMPÉRATURE DE 20° DES VAPEURS DE BENZÈNE
par les Argiles A et C granulées entre tamis 20 et 30 et séchées à 100° et à 300°.

Echantillons	Concentrations finales du benzène C par litre d'air			log. de C en milli- mètres	$\frac{x}{m}$ en mgr. par gr. d'argile	$\frac{x}{m}$ en milli- mètres par gr. d'argile	$\log. \frac{x}{m}$ en milli- mètres	Constantes	
	en gr.	En milli- mètres						β	$\frac{1}{p}$
A séché à 100°	{ 0,0927	1,1884	{ 0,07482	35,7	0,4577	{ 1,66058	{	0,3935	0,880
	{ 0,1816	2,3282	{ 0,36698	65,8	0,8436	{ 1,92614	{		
	{ 0,2632	3,3743	{ 0,52815	88,7	1,1371	{ 0,05576	{		
C séché à 100°	{ 0,3568	4,5743	{ 0,65993	113,7	1,4573	{ 0,16346	{	0,3236	0,900
	{ 0,0908	1,1641	{ 0,06595	28,8	0,3700	{ 1,56820	{		
	{ 0,1832	2,3461	{ 0,36997	52,2	0,6700	{ 1,82607	{		
A calciné à 300°	{ 0,2595	3,3268	{ 0,52192	73,9	0,9474	{ 1,97653	{	0,7161	0,590
	{ 0,3550	4,5512	{ 0,65811	103,4	1,3257	{ 0,12222	{		
	{ 0,0923	1,1833	{ 0,07262	62,3	0,7987	{ 1,90238	{		
C calciné à 300°	{ 0,1805	2,3132	{ 0,36418	91,4	1,1670	{ 0,06707	{	0,5821	0,645
	{ 0,2623	3,3628	{ 0,52660	114,3	1,4690	{ 0,16702	{		
	{ 0,3587	4,6000	{ 0,66276	139,6	1,7890	{ 0,25261	{		
A séché à 100°	{ 0,0918	1,1789	{ 0,06978	49,8	0,6400	{ 1,80618	{	0,5821	0,645
	{ 0,1792	2,2974	{ 0,35998	76,6	0,9807	{ 1,99322	{		
	{ 0,2605	3,3400	{ 0,52375	98,3	1,2594	{ 0,09978	{		
C séché à 100°	{ 0,3546	4,5375	{ 0,65667	123,2	1,5800	{ 0,19866	{	0,5821	0,645
	{ 0,0918	1,1789	{ 0,06978	49,8	0,6400	{ 1,80618	{		
	{ 0,1792	2,2974	{ 0,35998	76,6	0,9807	{ 1,99322	{		



mettent de calculer les logarithmes de C et de $\frac{x}{m}$ qui sont donnés dans le tableau XII, et de construire les courbes d'adsorption des vapeurs de benzine.

L'examen des graphiques montre que la règle de FREUNDLICH s'applique d'une façon tout à fait satisfaisante, et que les argiles A et C ont un pouvoir adsorbant plus élevé lorsqu'elles ont été calcinées à 300° à poids constant.

En résumé, dans tous les cas étudiés, l'adsorption par les argiles, soit des matières colorantes basiques et des sels en solution, soit des vapeurs en dilution dans l'air, est parfaitement régie par la règle de FREUNDLICH, avec cette particularité, toutefois, que, pour les sels et les matières colorantes, les courbes obtenues ne sont représentatives que de la fixation de la partie basique de la molécule de la substance dissoute.

CHAPITRE V

VARIATION DU POUVOIR ADSORBANT DES ARGILES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION

Dans ce dernier chapitre, nous étudierons la variation du pouvoir adsorbant des argiles en fonction de la température de calcination, celle-ci étant portée successivement à 100°, 200°, 300°, 400°, 600° et 800°. La durée de chauffe à chaque palier est prolongée jusqu'à ce que la perte de poids, due à la déshydratation, devienne constante.

Les essais ont été effectués vis-à-vis des matières colorantes et du chlorure ferrique en solution, ainsi que des atmosphères de vapeurs de benzène. Dans le premier cas, les argiles ont été utilisées sous forme de poudre passant au tamis 190 ; dans le second, à l'état de granulé (20-30). Les poids d'argile mis en œuvre dans ces expériences, du fait d'une teneur en eau variable avec la température de calcination, ont été calculés de telle façon qu'ils correspondent à celui de la matière séchée à 100°.

1. Matières colorantes. — Au cours de l'agita-

tion de l'argile A (riche en silicates de calcium) calcinée au-dessus de 400°, nous avons remarqué que la fuchsine, le violet cristallisé et le vert malachite étaient rapidement et entièrement floculés, et conduisaient, après filtration, à une solution incolore.

De ce fait, ces matières colorantes ne sont pas toujours utilisables comme moyen d'évaluation du pouvoir adsorbant des silicates d'alumine impurs calcinés. Par contre, les solutions de bleu de méthylène, dans les mêmes conditions, ne subissent aucune modification perturbatrice, et cette observation permet de considérer ce composé comme étant le produit qui se prête le mieux à ces déterminations.

a) *Bleu de méthylène*. — Le mode opératoire suivi est semblable à celui qui a été déjà décrit dans le chapitre III (page 52). La solution utilisée renferme 1 ‰ de colorant. L'adsorption trouvée est exprimée en milligrammes et millimolécules de base tétraméthylthionine fixée par gramme d'argile dans les différents cas étudiés. L'ensemble des résultats obtenus est indiqué dans le tableau XIII, qui donne en outre la teneur en eau des argiles pour chacune des températures de chauffe.

L'examen de ce tableau permet de constater que, pour toutes les argiles essayées, on observe un maximum d'adsorption avec les produits préalablement calcinés à 300°, correspondant à une déshydratation partielle des silicates d'alumine.

TABLEAU XIII.

ADSORPTION DU BLEU DE MÉTHYLÈNE

Echantillons	Etat initial de l'argile	Teneur en eau % de l'argile	Décoloration % de la solution	$\frac{x}{m}$ en mgr. de base (tétraméthyl- thionine) par gr. d'argile	$\frac{x}{m}$ en milli- molécules par gr. d'argile
A	Tel quel	27,26	29,0	52,4	0,1553
	Séché à 100°	7,65	44,6	80,7	0,2383
	— 200°	6,45	48,5	87,7	0,2597
	— 300°	5,26	52,4	94,8	0,2806
	— 400°	3,04	44,5	80,5	0,2394
	— 600°	1,85	25,4	46,0	0,1361
	— 800°	0,00	15,6	31,2	0,0921
B	Tel quel	40,30	31,1	56,2	0,1665
	Séché à 100°	4,15	38,7	70,1	0,2074
	— 200°	3,52	44,4	80,4	0,2376
	— 300°	2,22	46,8	85,0	0,2512
	— 400°	1,59	41,1	74,4	0,2205
	— 600°	0,92	22,0	39,8	0,1172
	— 800°	0,00	17,2	31,4	0,0962

Quantité d'argile mise en œuvre : correspondant à 0 gr. 25 d'argile séchée à 100°.

Volume de solution (à 1/1000^e) employée..... 50 cmc.

TABLEAU XIII (suite).

ADSORPTION DU BLEU DE MÉTHYLENE

C	Tel quel	9,60	32,4	58,7	0,1737
	Séché à 100°	4,60	42,0	76,0	0,2302
	— 200°	3,43	48,0	87,2	0,2565
	— 300°	2,00	49,6	90,0	0,2601
	— 400°	1,19	41,7	75,6	0,2294
	— 600°	0,70	27,0	48,7	0,1456
D	— 800°	0 00	17,2	31,4	0,0962
	Tel quel	8,30	24,8	44,8	0,1328
	Séché à 100°	4,45	31,2	56,4	0,1665
	— 200°	4,20	33,5	60,6	0,1842
	— 300°	3,42	35,9	65,1	0,1917
	— 400°	2,70	33,5	60,6	0,1592
E	— 600°	1,20	21,3	38,5	0,1103
	— 800°	0,00	13,7	24,5	0,0712
	Tel quel	7,35	16,8	30,4	0,0532
	Séché à 100°	6,00	25,9	46,9	0,1389
	— 200°	5,57	27,0	48,7	0,1454
	— 300°	3,93	32,5	58,8	0,1735
	— 400°	3,70	31,0	56,0	0,1662
	— 600°	1,95	20,0	37,0	0,1071
	— 800°	0,00	16,7	30,4	0,0894

TABEAU XIV.

ADSORPTION DE LA FUCHSINE

Quantité d'argile mise en œuvre : correspondant à 0 gr. 25 d'argile séchée à 100°.
Volume de solution (à 1/1000^e) employée..... 50 cmc.

Echantillons	Etat initial de l'argile	Décoloration % de la solution	$\frac{x}{m}$		en millimolécules par gr. d'argile
			en mgr. de base (pararosaniline) par gr. d'argile	—	
A	Tel quel	39,5	70,6	—	0,2276
	Séché à 100°	58,3	104,3	—	0,3458
	— 200°	63,8	114,2	—	0,3817
	— 300°	69,1	123,7	—	0,4107
	— 400°	56,5	101,1	—	0,3358
	— 600°	Floculation	—	—	—
B	Tel quel	27,1	48,5	—	0,1609
	Séché à 100°	34,2	61,2	—	0,2027
	— 200°	41,1	73,6	—	0,2441
	— 300°	41,8	74,7	—	0,2500
	— 400°	35,5	63,0	—	0,2104
	— 600°	22,5	40,3	—	0,1343
	— 800°	16,7	30,0	—	0,0992

TABLEAU XIV (Suite)
ADSORPTION DE LA FUCHSINE

C	Tel quel	38,7	72,2	0,2293
	Séché à 100°	45,9	82,3	0,2726
	— 200°	53,3	95,3	0,3165
	— 300°	56,5	101,1	0,3346
	— 400°	43,6	77,7	0,2584
	— 600°	28,5	51,0	0,1694
D	— 800°	16,7	30,0	0,0992
	Tel quel	22,6	40,5	0,1343
	Séché à 100°	28,5	51,0	0,1694
	— 200°	31,0	55,7	0,1839
	— 300°	34,7	62,4	0,2061
	— 400°	29,6	53,0	0,1753
E	— 600°	16,7	30,2	0,0988
	— 800°	13,8	24,6	0,0782
	Tel quel	21,8	39,1	0,1297
	Séché à 100°	24,3	43,5	0,1438
	— 200°	24,8	44,0	0,1472
	— 300°	26,4	47,3	0,1577
	— 400°	25,8	46,1	0,1554
	— 600°	16,7	30,0	0,0988
	— 800°	14,6	26,4	0,0862

b) *Fuchsine*. — Le mode opératoire employé est identique à celui indiqué plus haut pour le bleu de méthylène. La solution est au titre de 1 ‰ Les pouvoirs adsorbants trouvés, exprimés en milligrammes et millimolécules de base pararosaniline fixée par gramme d'argile, pour les différentes températures, sont donnés dans le tableau XIV.

Il résulte de ces déterminations, ainsi que nous l'avons déjà dit ci-dessus, que l'emploi de la fuchsine ne permet pas de suivre complètement la variation du pouvoir adsorbant des argiles impures en fonction de la température préalable de chauffe, car, pour de telles substances argileuses calcinées à 600°, il y a floculation totale de la matière colorante en solution. Dans le cas des silicates d'alumine, exempts d'impuretés en quantité notable, l'observation du phénomène s'effectue sans cause d'erreur appréciable.

Comme pour le bleu de méthylène, l'adsorption passe par un maximum, pour toutes les argiles examinées, lorsqu'elles ont subi une calcination préalable à la température de 300°.

II. Chlorure ferrique. — La solution de chlorure ferrique utilisée renferme 4 millimolécules de chlorure ferrique anhydre par litre, soit 1 gr. 62. L'argile employée, dans ces essais, est l'échantillon A, qui est le seul présentant un pouvoir adsorbant net vis-à-vis de ce composé.

La technique suivie, en vue d'évaluer l'adsorption

de l'hydrate ferrique, est en tout point comparable à celle établie antérieurement (page 74). Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau XV:

TABLEAU XV.

ADSORPTION DU CHLORURE FERRIQUE

Quantité d'argile A mise en œuvre : correspondant à 0 gr. 25 d'argile séchée à 100°. Volume de solution (M/200, soit 1,62 ‰ $\text{Cl}^{\text{Fe}2}$) employée 50 cmc

Echantillons	Etat initial de l'argile	$\frac{x}{m}$	$\frac{x}{m}$
		en mgr. de base (oxyde ferrique) par gr. d'argile	en millimolécules par gr. d'argile
A	Séché à 100°	31,0	0,1937
	— 200°	42,3	0,2631
	— 300°	70,3	0,4394
	— 400°	46,0	0,2900
	— 600°	19,0	0,1200

Ici, encore, il y a un maximum dans l'adsorption pour l'argile calcinée à 300°.

III. **Benzène.** — L'étude de l'adsorption du benzène dilué à l'état de vapeurs dans l'air a été effectuée sur les argiles granulées 20-30 et chauffées ultérieurement aux températures choisies. Ces essais n'ont pu être poursuivis que sur les matières premières ayant une cohésion suffisante après calcination, en relation d'ailleurs avec leur degré de plasticité. L'échantillon E, amené à l'état de pâte, puis desséché à 100°, tombe en poussière au cours de la

granulation, et l'échantillon D s'effrite lorsqu'il est porté à 600°.

Le mode opératoire suivi est identique à celui qui a été employé antérieurement (page 59). La concentration en vapeurs de benzène des atmosphères est de 0 gr. 355 par litre, et le débit gazeux horaire de 1 litre.

Les quantités de benzène fixées à saturation à 20°, et exprimées en milligrammes et en millimolécules par gramme d'argile calcinée aux diverses températures envisagées, sont données dans le tableau XVI :

TABLEAU XVI

ADSORPTION DE VAPEURS DE BENZÈNE

Quantité d'argile mise en œuvre : correspondant à 3 gr. d'argile séchée à 100°.

Concentration des atmosphères en benzène, . 0 gr. 355 par litre

Echantillons	Etat initial de l'argile	$\frac{x}{m}$ en mgr. de vapeurs de benzène fixées à 20° par gr. d'argile	$\frac{x}{m}$ en millimolécules par gr. d'argile
A	Séché à 100°	113,7	1,4577
	— 200°	127,4	1,6330
	— 300°	139,6	1,7896
	— 400°	130,0	1,6666
	— 600°	108,3	1,3965
	— 800°	74,3	0,9500
B	Séché à 100°	98,2	1,2600
	— 200°	110,0	1,4100
	— 300°	119,0	1,5256
	— 400°	97,7	1,2522
	— 600°	74,8	0,9600
	— 800°	54,3	0,7000
C	Séché à 100°	103,0	1,3205
	— 200°	118,1	1,5126
	— 300°	123,0	1,5770
	— 400°	104,5	1,3306
	— 600°	83,3	1,0640
	— 800°	61,3	0,7860
D	Séché à 100°	33,5	0,4290
	— 200°	42,0	0,5380
	— 300°	44,5	0,5700
	— 400°	39,2	0,5000

L'examen de ce tableau met en évidence que, dans le cas de l'adsorption des vapeurs, le maximum de

fixation est obtenu pour les échantillons chauffés à 300°.

En résumé, l'étude de la variation du pouvoir adsorbant des argiles en fonction de la température de calcination montre nettement que, pour tous les cas examinés (matières colorantes et chlorure ferrique en solution, atmosphères de benzène), le maximum d'adsorption s'observe avec les échantillons préalablement calcinés à 300°, jusqu'à poids constant. Cette chauffe constitue donc un moyen d'activation des matières argileuses.

Conclusions

Au cours des recherches effectuées sur la composition de quelques argiles, et sur leur pouvoir adsorbant, nous avons montré que :

1° Les échantillons analysés, en dehors d'un produit qui est une argile ordinaire, sont formés essentiellement par des silicates d'alumine hydratés relativement purs, de constitution assez différenciée.

2° La plasticité des substances argileuses paraît être fonction de leur degré colloïdal, qu'il est facile d'évaluer pratiquement au moyen d'une technique simple qui a été décrite.

3° L'adsorption des matières colorantes et de certains électrolytes, pour une argile donnée, en solution, varie avec son état de division; elle est d'autant plus élevée que la poudre utilisée est plus fine, mais en tendant toutefois vers une limite. En outre, la saturation n'est atteinte qu'après une agitation prolongée pendant six heures environ.

4° Parmi les divers composés minéraux ou organiques essayés, le nombre des produits susceptibles

d'être fixés à l'état dissous en proportion notable, et par là même d'être préconisés comme moyen d'évaluation du pouvoir adsorbant des argiles, est relativement faible :

a) les alcaloïdes libres et les composés organiques appartenant à diverses fonctions ne sont, pour ainsi dire, pas adsorbables ;

b) les sels minéraux facilement hydrolysables, les sels d'alcaloïdes, les matières colorantes basiques, peuvent être retenus en quantité appréciable, et ce, tout spécialement dans le cas des sels minéraux, lorsque l'argile mise en œuvre est riche en silicates de calcium et de magnésium ;

c) pour les colorants acides, leur nature et leur constitution interviennent notablement dans la façon dont ils sont adsorbés.

5° L'adsorption des sels minéraux, des sels d'alcaloïdes et des matières colorantes basiques par les argiles s'effectue sélectivement par échange entre les cations alcalins et alcalino-terreux des argiles qui passent en solution, et les éléments basiques des électrolytes adsorbés ou matières jouant comme tels, qui sont pour ainsi dire seuls fixés par l'adsorbant.

6° Le pouvoir adsorbant des matières argileuses vis-à-vis des vapeurs de liquides volatils (benzène, chloroforme, tétrachlorure de carbone), dans des atmosphères plus ou moins diluées, est assez mar-

qué. Ainsi que dans le cas des composés en solution, il est d'autant plus élevé que l'échantillon est plus riche en particules colloïdales.

7° L'adsorption par les argiles, soit des matières colorantes basiques et des sels en solution, soit des vapeurs en dilution dans l'air, est parfaitement régie par la règle de FREUNDLICH, avec cette particularité, toutefois, que pour les sels et les matières colorantes, les droites obtenues ne sont représentatives que de la fixation de la partie basique de la molécule de la substance dissoute.

8° Parmi les colorants basiques essayés, le bleu de méthylène est le composé qui, en solution, se prête le plus sûrement à la détermination du pouvoir adsorbant de ces matières naturelles ; il ne se produit pas, en effet, de modification perturbatrice due à une floculation de la matière colorante au contact des argiles.

9° La détermination, basée sur la recherche des quantités d'argile strictement nécessaires pour obtenir une décoloration totale d'une solution aqueuse de bleu de méthylène à 0,25 pour 1.000, permet d'établir rapidement un ordre de classement des argiles. Elle apporte un moyen de comparaison de leur valeur d'adsorption totale, par rapport à un échantillon pris pour unité, et présente un réel intérêt, du fait qu'elle paraît en relation avec la

plasticité et le degré colloïdal des échantillons de matières argileuses étudiés.

10° Le pouvoir adsorbant des argiles varie en fonction de leur température de calcination préalable, et, pour tous les cas examinés (matières colorantes, chlorure ferrique, atmosphères de benzène), passe par un maximum qui correspond à une calcination des échantillons à 300° jusqu'à poids constant. L'adsorption par ces substances ainsi calcinées, vis-à-vis des matières colorantes en solution et des vapeurs diluées dans l'air, est encore régie par la règle de FREUNDLICH, dans des conditions identiques à celles indiquées ci-dessus.

Vu : le Président de la thèse,
LEBEAU.

Vu : le Doyen,
GUÉRIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
CHARLÉTY.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7
CHAPITRE PREMIER. — Désignation et analyse des échantillons d'argiles étudiés	24
CHAPITRE II. — Influence du degré de pulvérisation des argiles sur l'adsorption en fonction du temps	39
CHAPITRE III. — Etude de l'adsorption par différentes argiles vis-à-vis des substances les plus di- verses en solution et de quelques vapeurs de liquides volatils :	
A. — Adsorption des substances en solution aqueuse	45
B. — Adsorption des vapeurs de liquides facile- ment volatils	59
CHAPITRE IV. — Relations existant entre le pouvoir adsorbant des argiles et la règle de Freund- lich	64
CHAPITRE V. — Variation du pouvoir adsorbant des argiles en fonction de la température de calci- nation	82
CONCLUSIONS	93

